

THESES

présentées
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
pour obtenir
le titre d'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Georges WEINSTEIN

Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.
Licencié ès Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Recherches sur de nouvelles méthodes
d'obtention
d'hydrocarbures indeniques

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 20 Juin 1951
devant la Commission d'examen

MM.	M. PRETTRE	Président
	R. PARIS	} Membres du Jury
	J. COLONGE	

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le titre d'INGENIEUR-DOCTEUR

par

Georges WEINSTEIN

Ingénieur-Chimiste E.C.I.L.

Licencié ès-Sciences

-----:-----

Première thèse

RECHERCHES SUR DE NOUVELLES METHODES

D'OBTENTION

D'HYDROCARBURES INDENIQUES

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 20 Juin 1951 devant la Commission d'examen :

M.M. : M. PRETTRE Président

R. PARIS)
J. COLONGE) Membres du Jury

-----:-----

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

M. DOUIN

Doyen

M. EYRAUD

Assesseur

M. LONGCHAMBON

Doyen HonoraireM.M. VESSIOT
DULACProfesseurs HonorairesM.M. VANEY
MEUNIER
LOCQUIN

M.M. SIRE

FROMAGEOT
DE LARAMBERGUE

M.M. LONGCHAMBON,

Professeurs

DOUIN,	Minéralogie
DEJARDIN,	Botanique
SOLLAUD,	Physique
THIBAUD,	Zoologie
EYRAUD,	Physique expérimentale
THORAL,	Calcul différentiel et intégral
DOEURE,	Géologie
PRETTRE,	Chimie Organique
KUHNER,	Chimie industrielle
COURTY,	Botanique
CORDIER,	Chimie physique
MALECOT,	Physiologie
PARIS,	Mécanique rationnelle
AUMERAS,	Chimie minérale
BERNARD,	Chimie
COLONGE,	Physique
BENARD,	Chimie
VIRET,	Géologie

Maitres de Conférences et chargés de cours

M.M. MEUNIER P.	Chimie biologique	M.M. VAUTIER,	Zoologie
GILLES,	Botanique	JANIN,	Physique
MOUSSA,	Physique	BRACONNIER :	Mathématiques
Mme CHAIX,	Chimie biologique	NIGON,	Zoologie
		MENTZER,	Chimie biologique

Chargés de cours complémentaires

M.M. DUFAY,	Astronomie et phys. Sup.	M.M. PENNANEAC'H,	Mathématiques
STRIFFLING,	Météorologie	GAUTHIER J.,	Chimie
PELLETIER,	Géologie	MAZENOT,	Géologie
Mme FIASSON,	Zoologie	GAUTHIER H.,	Géologie
GARRIGUES,	Botanique	FIASSON,	Zoologie
MESNARD,	Physique		

Secrétaire

M. ROUX



A Monsieur J. COLONGE

Directeur-adjoint et Chef de Laboratoire
à l'Ecole de Chimie Industrielle de Lyon,
Professeur à la Faculté des Sciences,

Hommage de profond respect et de vive gratitude.

A MA FEMME

Avec toute ma reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552315_0002

A V A N T - P R O P O S

Le présent travail a été effectué de 1948 à 1951 au Laboratoire de Chimie Organique de l'Institut de Chimie de Lyon.

Avant de l'exposer, qu'il nous soit permis de témoigner à notre Maître, Monsieur le Professeur COLONGE, notre respectueuse reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il a suivi et guidé nos recherches.

Remercions Monsieur le Professeur PRETTE,
Directeur de l'Ecole de Chimie Industrielle de Lyon,
d'avoir bien voulu présider notre jury.

Nous ne saurions oublier d'exprimer notre gratitude à la Compagnie Française de Matières Colorantes et particulièrement à M.L. LE THIERRY D'ENNEQUIN, pour l'appui matériel qui a permis la réalisation de ce travail.

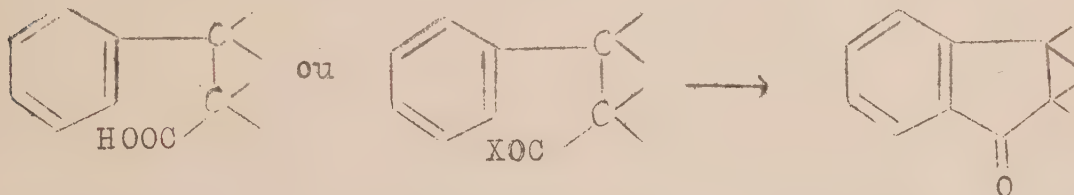
Nos remerciements vont également à M.M. les Professeurs de l'Ecole de Chimie pour leurs précieux avis et à nos camarades de Laboratoire.

1990	9	1991	0	1992	2	1993	0	1994	1	1995	0	1996	0	1997	4
1998	0	1999	0	2000	0	2001	0	2002	0	2003	0	2004	0	2005	0

INTRODUCTION

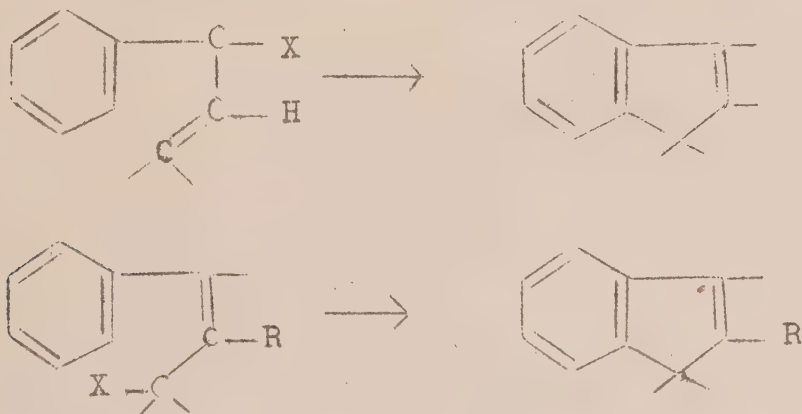
Les méthodes générales conduisant à l'obtention des polyalcoylindènes sont peu nombreuses. Elles sont en outre, relativement longues.

La plus connue est celle qui consiste à préparer des acides β -arylés ou leurs chlorures puis à les cycliser en indanones suivant le schéma :



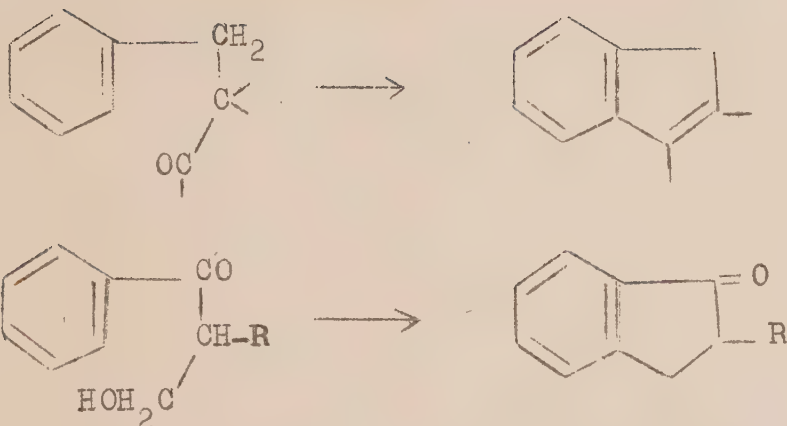
Ces indanones sont ensuite transformées en indanols qui, déshydratés, donnent les indènes correspondants.

D'autres méthodes nécessitent des dérivés à la fois halogénés et éthyléniques des types suivants :



Nous nous sommes proposés la synthèse de polyalcoylindènes par des méthodes nouvelles, en ayant particulièrement en vue l'obtention de substances comportant un groupement méthylène libre de toute substitution.

C'est ainsi que nous avons été amenés à préparer le noyau indénique à partir de cétones aromatiques selon les schémas suivants :



Notre travail comprend deux parties principales :

Première partie : La synthèse de polyalcoylindènes par cyclodéshydratation directe de cétones β -arylées.

Deuxième partie : La synthèse de polyalcoylindènes par cyclodéshydratation intermédiaire de β -cétols en indanones.

Un obstacle rencontré au cours de ce travail a permis d'ajouter une troisième partie :

Troisième partie : La condensation de l'acide méthacrylique avec quelques hydrocarbures aromatiques.

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

BIBLIOGRAPHIE

La cyclodéshydratation des cétones aromatiques en particulier a été l'objet d'un certain nombre d'études. Mais si l'on se réfère à la cyclodéshydratation des cétones α -arylés, on voit que systématiquement, il n'en est pas de même en ce qui concerne les cétones β -arylés. Dans cette catégorie, en effet, les travaux sont très fragmentaires et les résultats obtenus peu satisfaisants.

Résumons successivement les travaux effectués sur ces deux catégories de cétones aromatiques. Voici le plan que nous avons adopté.

1. Bref aperçu sur la cyclodéshydratation des cétones α -arylés.
2. Exposé plus détaillé sur la cyclodéshydratation des cétones β -arylés.
 - a) méthodes utilisant acides et chlorures d'acides sauf l'acide bromhydrique.
 - b) Méthode à l'acide bromhydrique.
 - c) Méthode au chlorure d'aluminium.

A - CYCLODESHYDRATATION DES CETONES γ -ARYLEES

De nombreux travaux ont été effectués sur ce sujet. BRADSHER (1) notamment a publié sur cette réaction un article exposant l'ensemble des travaux de ses prédécesseurs et des siens. Les carbures préparés appartiennent principalement aux séries naphthalénique, phénanthrénique et anthracénique.

BRADSHER propose un mécanisme que nous verrons plus loin, s'appliquant aux produits de formule générale :

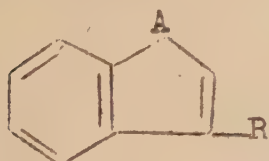


où

R, R' = radical alcoyle, aryle ou H

A = -C=C-, O, S, NH, -N=C-

Il signale que si le composant A du nouveau cycle est tel qu'il ne stabilise pas la double liaison formée, par exemple :



où

A = CH₂

le composé formé, c'est à dire dans ce cas un composé indénique, subira des changements en présence de l'agent de cyclisation. Par contre, si A est capable de stabiliser la double liaison créée, par résonance, exemple :

A = -CH=CH-

le composé formé résistera à toute attaque ultérieure et on lui attribue un caractère aromatique.

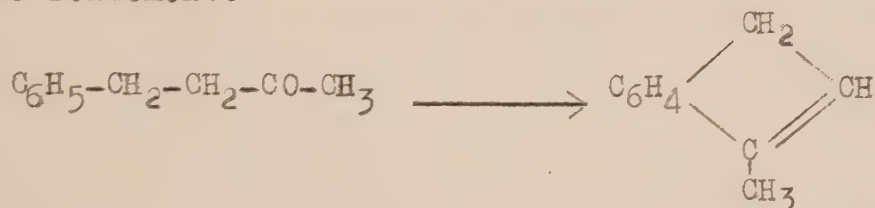
La méthode générale utilisée par BRADSHER est la suivante : la cétone aromatique est dissoute dans l'acide acétique glacial et on fait barboter plus ou moins longtemps de l'acide bromhydrique anhydre dans la solution refroidie vers 0°.

Tout récemment, J. COLONGE et COLLOMB (2) ont effectué quelques cyclodéshydratations en série phénanthrénique en utilisant cette méthode.

B - CYCLODESHYDRATATION DES CETONES β -ARYLEES

1) Méthodes utilisant des acides, des chlorures d'acides, sauf l'acide bromhydrique.

MILLER et ROHDE (3) traitent la benzylacétone par l'acide sulfurique et obtiennent le méthyl 3 indène avec un très faible rendement.



Les mêmes auteurs (4) essaient de condenser des aldéhydes et des cétones nitrés dans l'alcool en présence d'étain et d'acide chlorhydrique concentré mais n'obtiennent que deux indènes aminés.

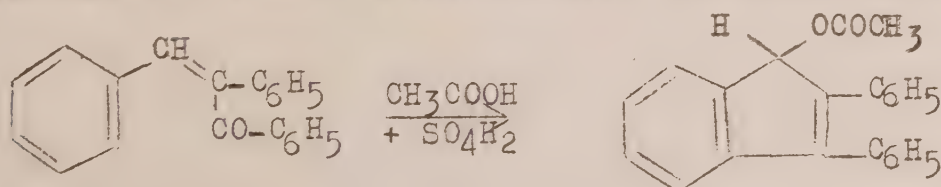
A partir de 15 g de méthanitro α -éthyl aldéhyde cinnamique, traités par 60 g de Sn et 80 g d'HCl concentré dans l'alcool, ils obtiennent 5,5 g d'éthyl 2 amino 6 indène;

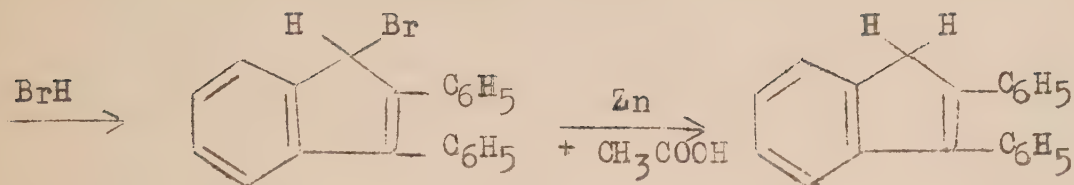
A partir de l'aldéhyde méthanitro α -isopropyl cinnamique, l'isopropyl 2 amino 6 indène en très faible quantité.

De toutes leurs expériences, les auteurs ont tiré certaines conclusions concernant la cyclodéshydratation des aldéhydes, cétones et acides aromatiques. Selon eux, les cétones de forme générale $\text{C}_6\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{CO}-\text{R}$ seraient plus faciles à cyclodéshydrater que les aldéhydes, mais elles devraient remplir les conditions suivantes :

- a) avoir une chaîne latérale en α du groupement CO
- b) être saturées ou avoir la possibilité de se saturer au cours de la réaction.

THIELE et RUGGLI (5) utilisent un mélange d'acides sulfurique et acétique pour passer de la benzaldésoxybenzoïne en diphényl 2-3 indène. Voici la suite des réactions effectuées.





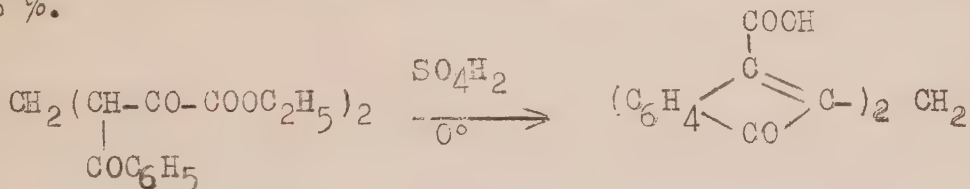
ROSER (6) utilise également l'acide sulfurique pour préparer l'ester éthylique de l'acide indène carboxylique à partir de l'ester benzylacétylacétique.



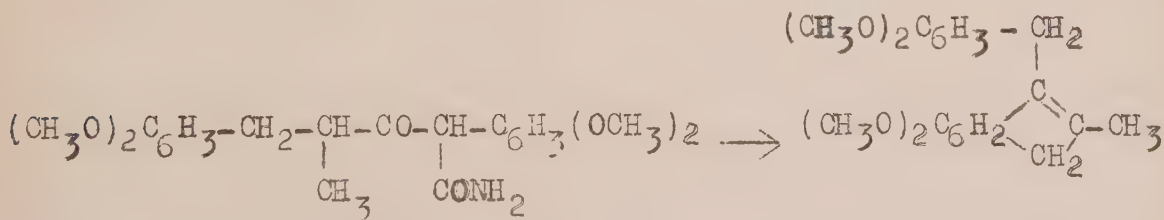
BOUGAULT (7) par la même méthode cyclodéshydrate le diester éthylique de l'acide benzyloxalacétique en ester éthylique de l'acide indène dicarboxylique 2-3.



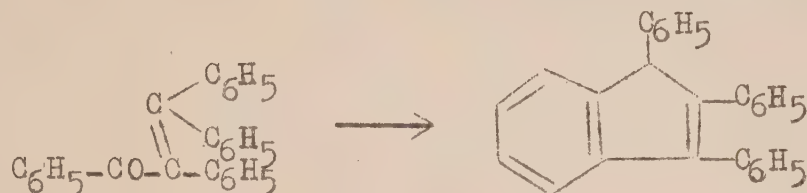
GAULT et FUNCKE (8) par le même procédé obtiennent l'acide 2-2 méthylène bis (indone 3 carboxylique) à partir de l'acide méthylène bis(benzoyl pyruvique) avec un rendement de 26 %.



HAWORTH, MAVIN et SHELDRIK (9) obtiennent le 2 méthyl 3 (3-4 diméthoxybenzyl) 5-6 diméthoxyindène en chauffant à ébullition le γ -méthyl α α bis (3-4 diméthoxyphényl) β -cétovaléramide avec HCl concentré.



KOHLER et MYDANS (10) chauffent la benzhydrylidène-désoxybenzoïne avec IH à 45 % et obtiennent le triphényl 1-2-3 indène.



CONARD (11) emploie PCl_5 dans le benzène pour préparer le 1-3 diphényl 1-2 dichloro-indène (obtenu impur) à partir du $\beta\beta$ -diphényl α -benzoyléthylène.



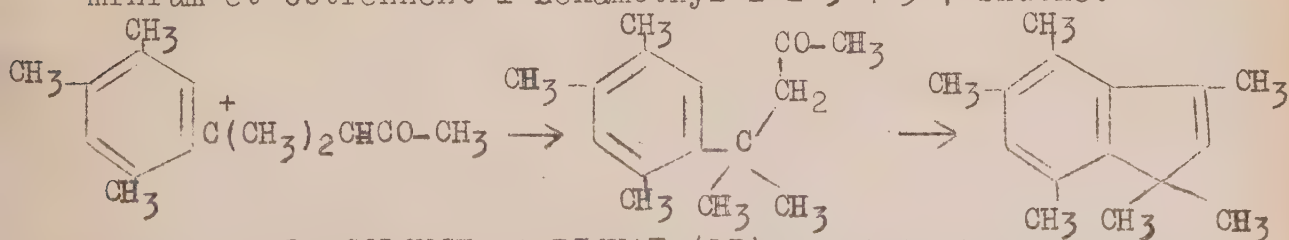
2) Méthode à l'acide bromhydrique.

BARRE et KOHLER (12) et DUFRAISSE (13) transforment le $\beta\beta$ -diphényl α -benzoyl α -bromo éthylène en diphényl 1-3 dibromo 1-2 indène par action d'une solution d'acide bromhydrique dans l'acide acétique glacial.



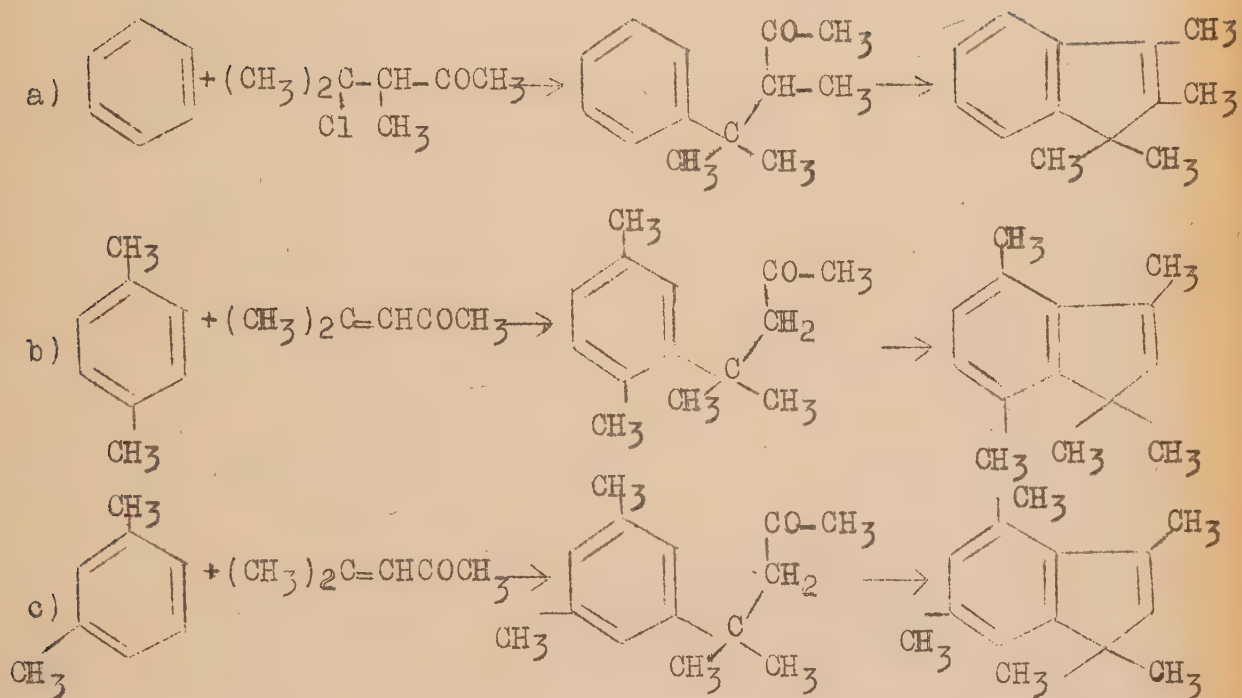
3) Méthode au chlorure d'aluminium.

SMITH et PRICHARD (14) condensent l'oxyde de mésityle et le pseudo-cumène en présence de chlorure d'aluminium et obtiennent l'hexaméthyl 1-1-3-4-5-7 indène.



J. COLONGE et PICHAT (15) constatent que, dans trois condensations de carbures aromatiques avec des cétones α -éthyléniques en présence de Cl_3Al , on obtient non pas les cétones aromatiques attendues comme c'était le cas généralement, mais les indènes correspondants.

Voici ces trois réactions :



La réaction a donne un mélange à parties égales de diméthyl 3-4 phényl 4 pentanone 2 et de tétraméthyl 1-1-2-3 indène. Rendement global: 50 %.

La réaction b fournit presque uniquement le penta-méthyl 1-1-3-4-7 indène et très peu de cétone intermédiaire isolée sous forme de semicarbazone. Rendement : environ 40 %.

La réaction c de même donne presque exclusivement le pentaméthyl 1-1-3-4-6 indène, la cétone étant isolée en très faible quantité sous forme de semicarbazone. Rendement : environ 40 %.

Les auteurs mentionnés concluent que si le nombre des substituants portés par les carbones éthyléniques et par le noyau benzénique est élevé, la cétone aromatique obtenue se transforme en hydrocarbure indénique.

CONCLUSION -

L'exposé bibliographique ci-dessus montre que :

PREMIERE PARTIE

CYCLODESHYDRATATION DIRECTE DE

CETONES β -ARYLEES

EN POLYALCOYLINDENES

FACTEURS DE LA REACTION

=====

A - L'AGENT DE CYCLODESHYDRATATION : le chlorure d'aluminium.

L'agent de cyclodéshydratation utilisé dans les séries naphthalénique, anthracénique, etc... est en général l'acide bromhydrique. Nous avons cherché à étendre l'emploi de cet acide à la série indénique. Mais l'essai de cyclodéshydratation de la méthyl 3 (p. tolyl) 4 butanone 2 par ce réactif a échoué ; nous avons récupéré la plus grande partie de la cétone mise en jeu.

L'obtention inattendue de trois indènes polysubstitués, par J. COLONGE et PICHAU dans leurs travaux de condensation des cétones α -éthyléniques avec les hydrocarbures aromatiques en présence de chlorure d'aluminium nous a conduit à essayer cet agent dans la cyclodéshydratation de quelques cétones β -arylées.

L'emploi du chlorure d'aluminium a effectivement permis l'obtention de polyalcoylindènes.

Mais, fait intéressant, il a fallu utiliser trois molécules de chlorure d'aluminium pour une de cétone afin d'arriver à l'indène. Nous avons d'abord successivement essayé une, une et demie, deux et demie molécules de chlorure. Le rendement de l'opération augmente lorsqu'on passe de 1 à 1,5 puis à 2,5 molécules. Mais il y a un saut assez brusque lorsqu'on passe de 2,5 à 3 molécules de Cl_3Al pour 1 de cétone.

Ainsi la méthyl 3 (diméthyl 2-5 phényl) 4 butanone 2 qui est pourtant relativement facile à cyclodéshydrater est récupérée dans une forte proportion, après traitement par 1,5 mol. de Cl_3Al dans le sulfure de carbone à ébullition.

Même observation pour la méthyl 3 (p. tolyl) 4 butanone 2.

Il faut remarquer que, dans les cyclodéshydratations survenues au cours des travaux de J. COLONGE et PICHAU, le rapport Cl_3Al /cétone est voisin de 3. En effet, dans les condensations suivantes :

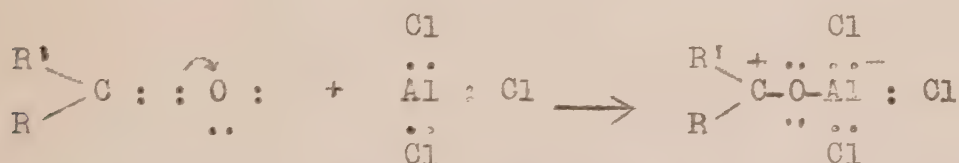
- a) Benzène et triméthylbuténones
- b) p. xylène et oxyde de mésityle
- c) m. xylène et oxyde de mésityle

la quantité de chlorure d'aluminium est de 1,5 mol. pour 1 de cétone éthylénique. Or le rendement en cétone de condensation se situe un peu au dessous de 50 % si bien qu'une molécule de cétone aromatique formée se trouve en présence de trois molécules de Cl_3Al et la cyclodéshydratation se fait avec un bon rendement, grâce également au nombre élevé de substituants portés par les composés.

Citons aussi la condensation p. xylène et méthyl 3 butène 3 one 2 qui se fait avec un rendement de 51 %. En laissant le mélange réactionnel reposer pendant une nuit, on constate le lendemain matin que la cétone s'est transformée en indène avec un rendement supérieur à 50 %. Dans cette réaction il y avait également trois mol. environ de Cl_3Al pour 1 mol. de cétone aromatique. Mais le nombre de substituants étant moins élevé que dans b et c, la réaction est plus lente.

Par contre la condensation toluène et méthyl 3 butène 3 one 2 dont le rendement est de 82 % ne fournit, si on laisse la réaction se poursuivre la nuit, que très peu de composé indénique alors que le rendement de la cyclodéshydratation en présence de trois molécules de chlorure d'aluminium est de 85 %. Dans la condensation envisagée, on voit que le rapport moléculaire Cl_3Al / cétone aromatique n'est que de 1,8.

On admet généralement qu'une mol. de Cl_3Al donne avec une mol. de cétone un complexe relativement stable qui aurait la structure électronique suivante :



Refroidi vers 5-10°, le complexe formé est solide, cristallisé. Vers 20° et au dessus, le complexe devient liquide, brun foncé.

La réaction n'a pas lieu avec 1 mol. de chlorure d'aluminium pour une de cétone. Il faut admettre qu'au moins 1 mol. de Cl_3Al est perdue pour la réaction du fait de la formation du complexe ; il faudrait 2 mol. supplémentaires de Cl_3Al pour réaliser la transformation.

B - LA TEMPERATURE -

Lorsqu'on opère à température ambiante, on n'observe pas de dégagement d'acide chlorhydrique. Par contre, à chaud,

(46-47° dans le sulfure de carbone, 60° dans l'éther de pétrole) le dégagement d'acide chlorhydrique est presque quantitatif. Il se pourrait que le complexe prenne à chaud la forme énolique qui impliquerait le départ d'acide chlorhydrique.

La formation du complexe énolique ne signifie nullement la réalisation de la réaction puisqu'il faut utiliser au minimum 1,5 mol. de Cl_3Al pour obtenir un commencement de réaction.

Le chauffage des réactions, s'il accélère leur développement, favorise également les condensations concurrentes : cétone + cétone, indène + cétone, indène + indène. La proportion des résidus goudronneux augmente sensiblement.

La température ambiante nous a semblé convenir le mieux à la réaction envisagée.

C - LE TEMPS -

La réaction est assez lente, surtout à température ordinaire, comme dans les réactions du même type où intervient l'acide bromhydrique.

Le nombre des substituants influe considérablement sur la vitesse de la réaction.

Réactifs	Nombre de substitutions	Durée de réaction approximative
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CO-CH}_3$ Méthyl 3 phényl 4 butanone 2	1	100 heures
$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CO-CH}_3$ Méthyl 3 p.tolyl 4 butanone 2	2	24 "
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CO-CH}_3$ Méthyl 3(diméthyl 2'5'phényl) 4 butanone 2	3	7 à 12 "
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ Méthyl 4 (diméthyl 2'5'phényl) 4 pentanone 2	4	1 à 2 "

Dans la condensation p. xylène et oxyde de mésityle en limitant l'agitation à 15 minutes après la fin de l'addition des réactifs, nous avons pu isoler $1/3$ de cétone aromatique sur la somme cétone + indène. La cyclodéshydratation à ce moment s'était donc déjà faite aux $2/3$.

Si on prolonge la réaction après disparition de la cétone, le rendement diminue progressivement par suite de la polymérisation de l'indène formé.

D - LE SOLVANT -

Le sulfure de carbone et l'éther de pétrole semblent donner des résultats à peu près identiques sauf pour la méthyl 3 phényl 4 butanone 2 dont voici les rendements de cyclodéshydratation dans les deux solvants :

Solvant	Sulfure de carbone	Ether de pétrole
durée d'agitation	100 heures	98 heures
Rendement	38 %	nettement inférieur (cétone récupérée)

Le sulfure de carbone réagit quelquefois sur les réactifs pour donner des produits soufrés nauséabonds.

E - LE NOMBRE ET LA NATURE DES SUBSTITUANTS -

L'augmentation du nombre de substituants méthyle tant sur la chaîne latérale que sur le noyau aromatique accélère la réaction de cyclodéshydratation et les autres réactions également, si bien que le rendement de la cyclodéshydratation est abaissé.

Nombre de substituants méthyle	Durée de réaction	Rendement %
1	100 heures	38
2	24 "	85
3	7 à 24"	63, 58, 50

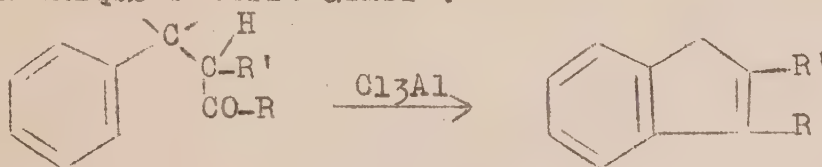
Cas du radical méthoxy : $-OCH_3$

Nous avons tenté la cyclodéshydratation de la méthyl 3 (p.méthoxy phényle) 4 butanone 2. La préparation de cette cétone à partir de l'anisole et de la méthyl 3 butène 3 one 2 se fait avec un rendement de 62 % mais sa cyclodéshydratation a échoué.

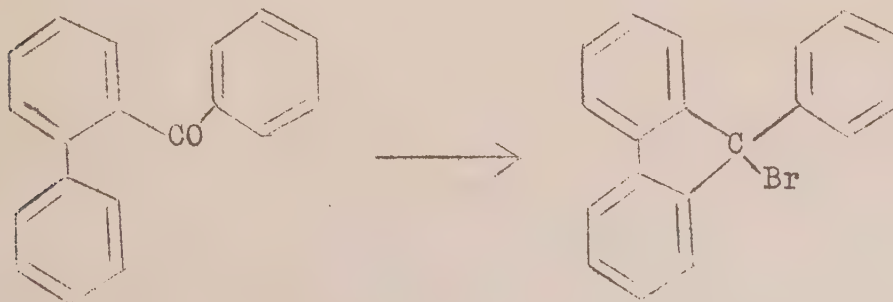
Ce fait est à rapprocher de la constatation par OHMAKI (16) de l'influence activante du groupement méthoxy situé en para du point de cyclisation. Dans la réaction qui nous intéresse, le groupement $-OCH_3$ se trouve en méta du point de cyclisation et inhibe totalement la transformation.

LE MECANISME

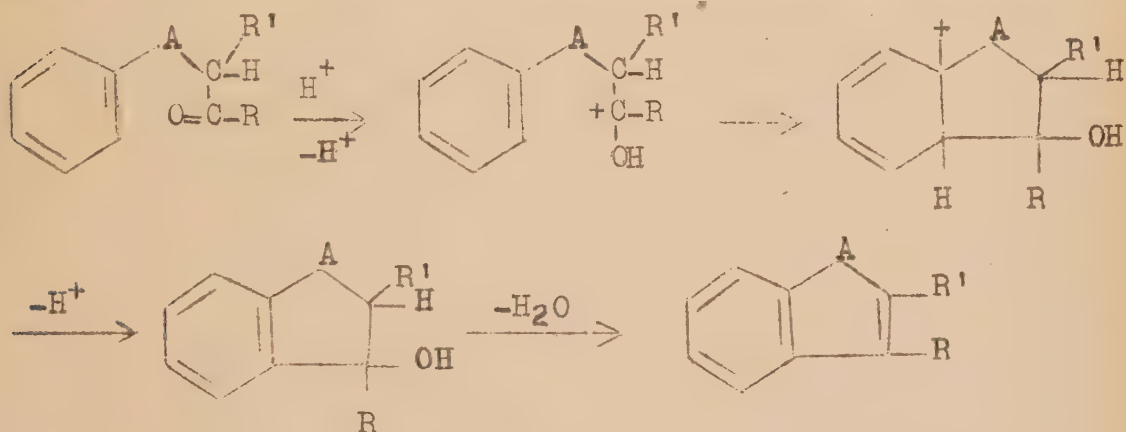
La réaction générale de cyclodéshydratation en série indénique s'écrit ainsi :



Il ne semble pas, d'après les conditions de réaction que l'on puisse retenir le mécanisme faisant intervenir l'énolisation de la cétone. D'ailleurs BRADSHAW a démontré que des substances impossibles à énoliser étaient malgré tout susceptibles de se cycliser. Par exemple, l'ortho-phénylbenzophénone se cyclise en présence d'acide bromhydrique (44) :

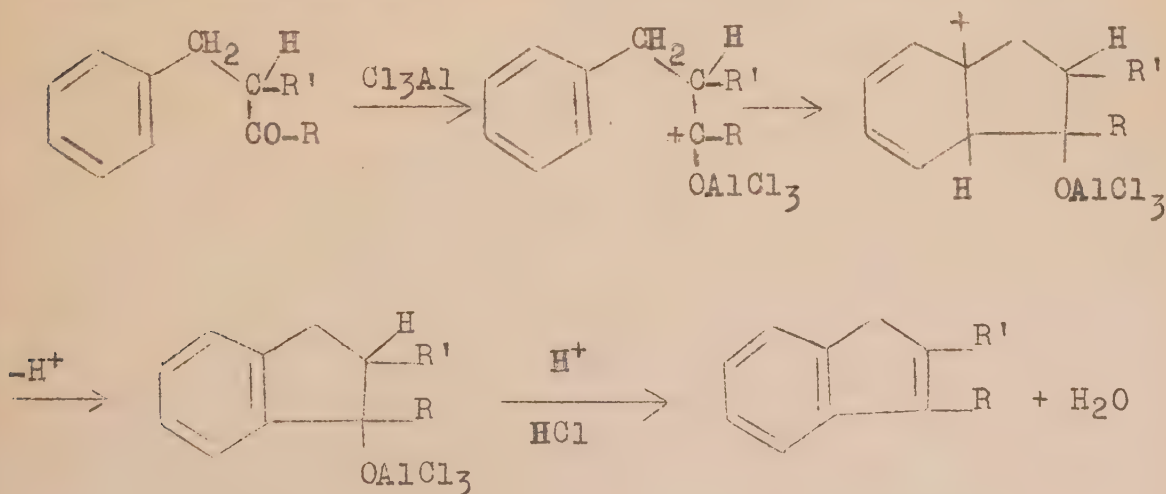


Comme l'acide bromhydrique n'est pas capable d'effectuer la cyclodéshydratation en série indénique, on pouvait penser que le mécanisme donné par BRADSHER en collaboration avec d'autres chercheurs, ne convenait pas lors de l'emploi de chlorure d'aluminium. Voici d'ailleurs ce mécanisme :



Un proton s'additionnerait à l'oxygène du groupement carbonyle avec formation d'un ion carbonium dont le carbone chargé positivement réagirait ensuite sur le cycle benzénique. Celui-ci se reformerait par départ d'un proton et l'alcool tertiaire ainsi créé se déshydraterait pour donner un hydrocarbure.

Il est généralement admis que le chlorure d'aluminium favorise la formation de protons ainsi que celle d'ions carbonium. Le mécanisme de BRADSHER s'accorde bien avec ces faits ainsi qu'avec les conditions opératoires. Aussi l'appliquerons nous à la série indénique:



Une première molécule de chlorure d'aluminium fournirait un complexe avec la cétone en donnant un ion carbonium. Les deux molécules supplémentaires de chlorure d'aluminium provoqueraient la réaction électrophilique avec le noyau aromatique. Puis, par départ d'un proton, il se formerait un nouveau complexe stable qui, par hydrolyse acide, donnerait finalement l'indène.

---:---:---:---:---:---:---:---

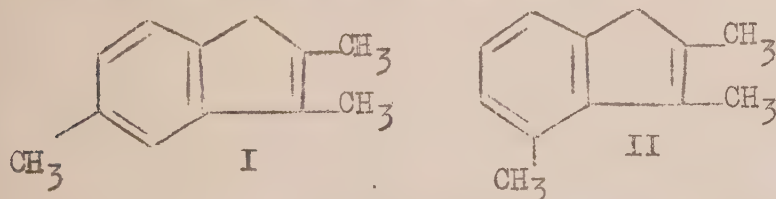
CONSTITUTION DES INDÈNES OBTENUS

La forte proportion de chlorure d'aluminium utilisé dans les réactions risquait fort de provoquer des isomérisations diverses ; aussi avons nous cru devoir vérifier la structure de tous les composés préparés.

Diméthyl 2-3 indène .

Ce produit était déjà connu. Nous l'avons d'ailleurs synthétisé par une autre voie au cours de la deuxième partie de notre travail.

Triméthyl 2-3-5 et 2-3-4 indènes.



Dans la cyclodéshydratation de la méthyl 3 (p.tolyl) 4 butanone 2, on obtient deux indènes isomères : un liquide, l'autre solide. Ils donnent tous deux un picrate. L'isomère liquide se forme dans la proportion de 78 à 80 %, le solide 20 à 22 %. L'analyse carbone-hydrogène correspond bien pour les deux produits à un triméthyl-indène.

L'un d'eux doit certainement être l'indène attendu théoriquement, c'est à dire le triméthyl 2-3-5 indène (I). Il est également probable que c'est celui des deux qui se forme en quantité la plus importante, c'est à dire l'isomère liquide. Il resterait ainsi à déterminer la structure de l'isomère solide qui serait obtenu soit, par déplacement de la double

liaison indénique, soit par migration du radical méthyle toluénique.

L'isomérisation peut théoriquement se produire sous l'influence du chlorure d'aluminium présent en grande quantité dans le mélange réactionnel.

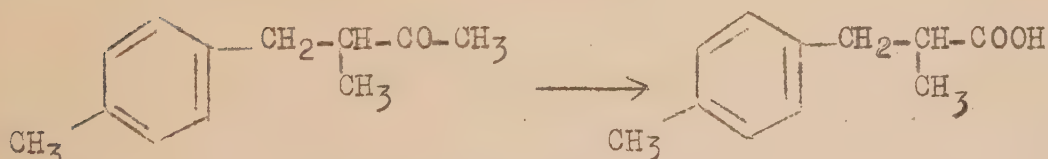
A - C'est pourquoi nous avons essayé d'isomériser l'indène I en II par traitement avec le chlorure d'aluminium comme pour une cyclodéshydratation normale. Nous avons récupéré une partie du produit traité sans trouver trace de solide.

B - Nous avons alors essayé de synthétiser l'indène I seul par une autre voie.

- 1) En condensant d'abord le toluène avec l'acide méthacrylique. Cette réaction n'a pas donné le produit espéré : l'acide α -méthyl β -(p.tolyl) propionique. Elle sera discutée plus loin.

- 2) Nous avons ensuite suivi la voie ci-après :

- a) Oxydation hypochloreuse de la méthyl 3 (p.tolyl)4 butanone 2 en acide α -méthyl β -(p.tolyl) propionique :



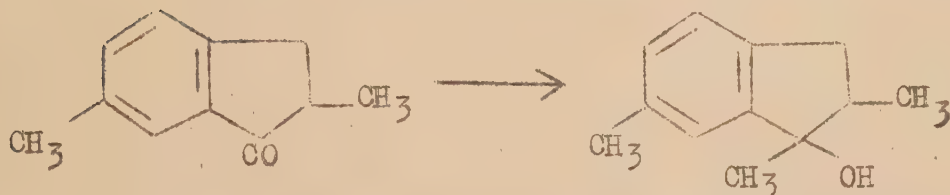
- b) Préparation du chlorure de l'acide :



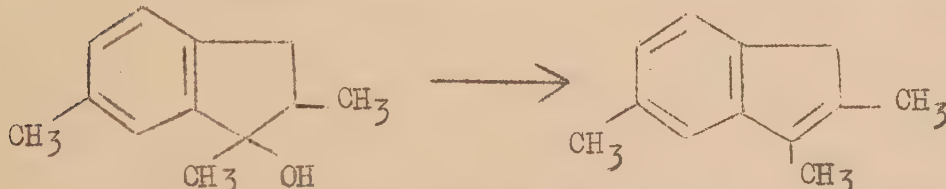
- c) Cyclisation du chlorure d'acide en diméthyl 2-6 indanone 1 :



- d) Action de l'iodure de méthyl magnésium sur l'indanone obtenue et formation du triméthyl 1-2-6 indanol 1.



- e) Déshydratation de l'indanol en triméthyl 2-3-5 indène.



Or, là encore, nous avons obtenu le mélange des deux isomères en proportions semblables à celles de la cyclodéshydratation. Le chlorure d'aluminium n'était donc pas la cause de l'isomérisation constatée.

C - Pour être absolument certains que la formation des deux indènes ne provenait pas de deux cétones isomères, nous avons effectué une nouvelle cyclodéshydratation mais sur une cétone absolument pure. Pour cela, nous avons préparé la semicarbazone de la méthyl 3 (p.tolyl) 4 butanone 2 brute. Après recristallisation de la semicarbazone jusqu'à point de fusion constant, nous l'avons traitée afin de régénérer la cétone. Une fois encore, la cyclodéshydratation de cette cétone pure, nous a donné le même mélange des deux isomères.

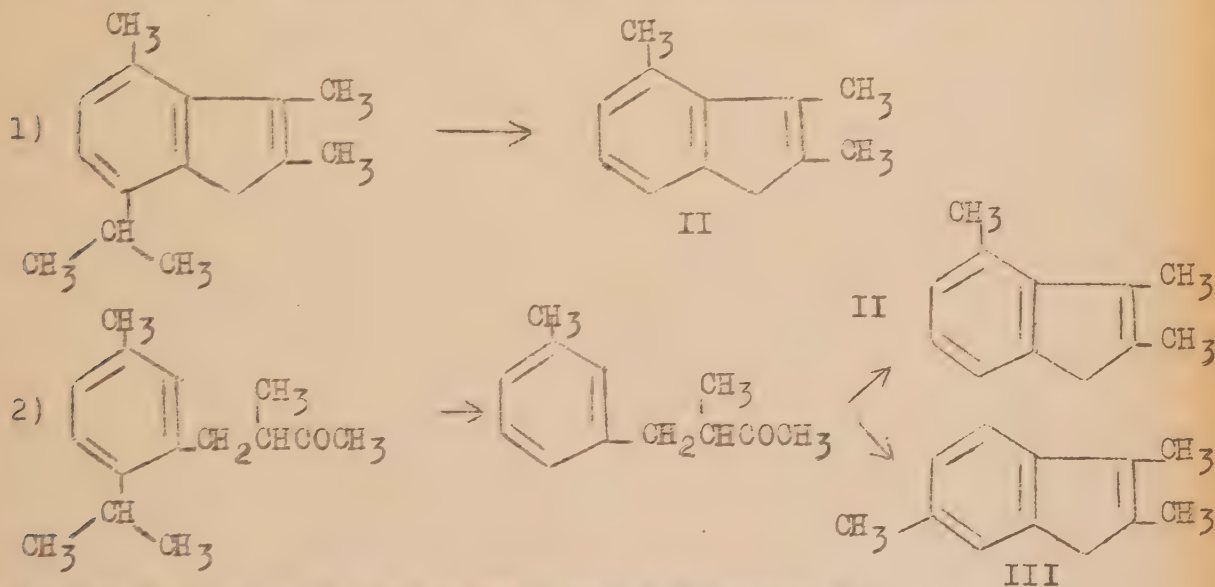
D - Nous avons ensuite supposé que l'isomérisation résultait du déplacement de la double liaison indénique. Nous avons traité successivement chacun des indènes par la potasse en milieu alcoolique pour observer une transformation éventuelle de l'un d'entre eux en son isomère.

Nous nous sommes basés sur le fait que cette isomérisation a déjà été constatée, en particulier pour le diphenyl 1-2 indène qui, sous l'action de la potasse en milieu alcoolique se transforme instantanément en diphenyl 2-3 indène (17).



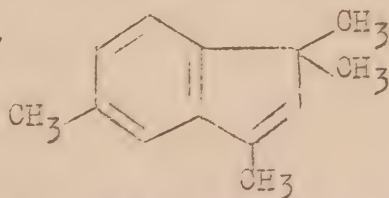
Aucune transformation n'a été observée dans nos essais.

E - C'est la cyclodéshydratation de la méthyl 3 (méthyl 5' isopropyl 2' phényl) 4 butanone 2 qui a permis l'identification des deux composés. En effet, cette réaction a donné, outre l'indène attendu, une petite quantité de triméthyl indène solide dont le point de fusion est identique à celui de l'isomère solide obtenu dans le mélange des deux triméthyl-indènes. De plus, le point de fusion de leur mélange à parties égales ne subit pas de dépression. Ce triméthyl indène ne peut provenir que du départ du radical isopropylese détachant du noyau aromatique. Cette rupture peut se faire soit sur la cétone de départ, soit sur l'indène obtenu par cyclodéshydratation de la cétone. Nous avons les schémas suivants :



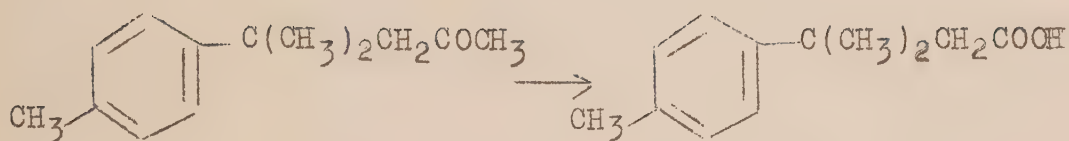
Dans les deux cas, nous obtenons l'isomère II. L'isomère II dérive donc de I par migration du radical méthyle qui vient se placer en ortho du noyau indénique. Signalons que nous avons préparé l'isomère III par une méthode différente et que ses propriétés physiques se distinguent nettement de celles des isomères I et II.

Tétraméthyl 1-1-3-5 indène .

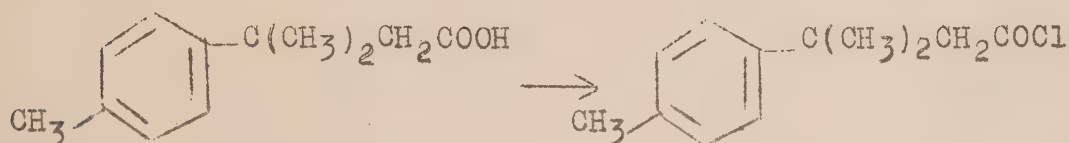


La constitution de ce composé a été démontrée ainsi :

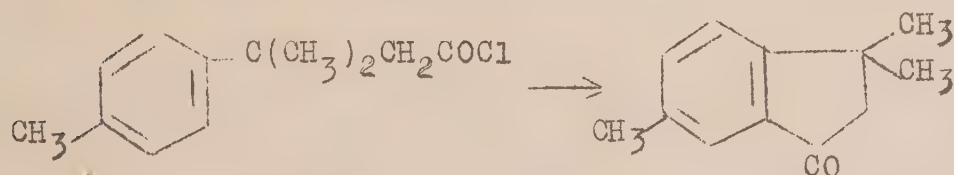
- 1) Oxydation hypochloreuse de la méthyl 4 (p.tolyl) 4 pentanone 2 en acide β -(p.tolyl) isovalérique.



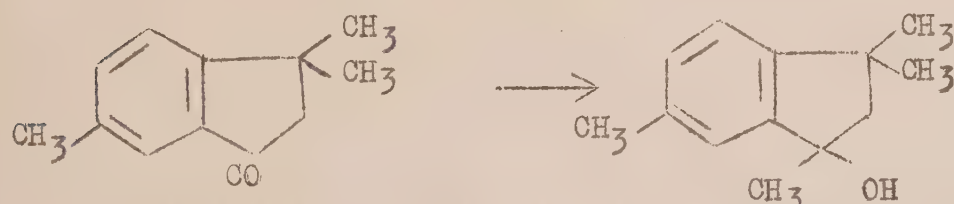
2) Préparation du chlorure de cet acide.



3) Cyclisation du chlorure d'acide en triméthyl 3-3-6 indanone 1.



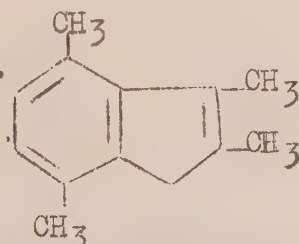
4) Action de l'iodure de méthyl magnésium sur l'indanone et obtention de l'indanol correspondant.



5) Déshydratation de l'indanol en tétraméthyl 1-1-3-5 indène.

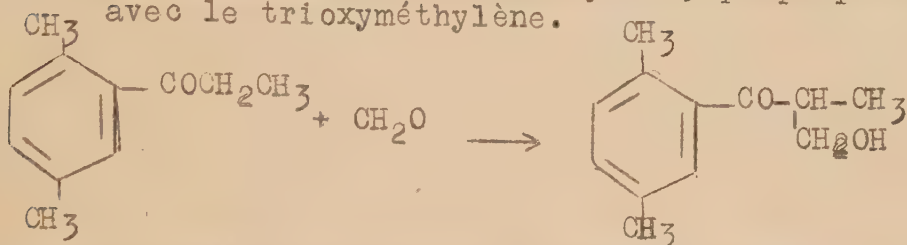


Tétraméthyl 2-3-4-7 indène.

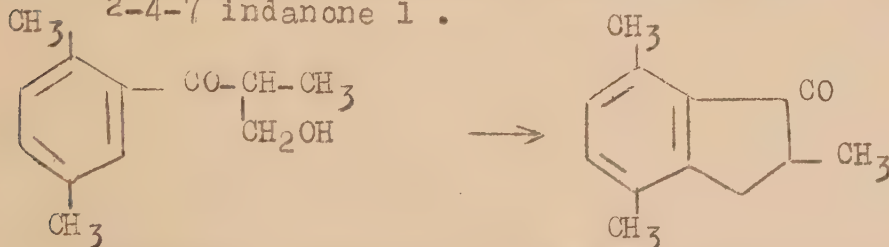


Nous avons préparé ce composé par une autre méthode dans la deuxième partie de notre travail. Voici la suite des réactions.

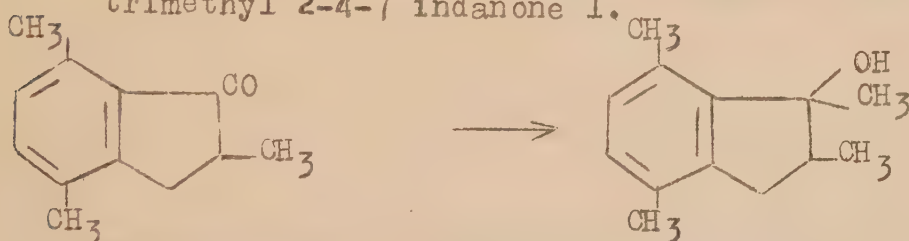
- 1) Condensation de la diméthyl 2-5 propiophénone avec le trioxyméthylène.



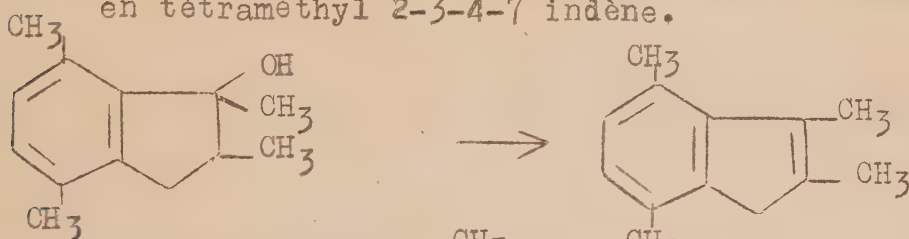
- 2) Cyclodéshydratation du cétole obtenu en triméthyl 2-4-7 indanone 1.



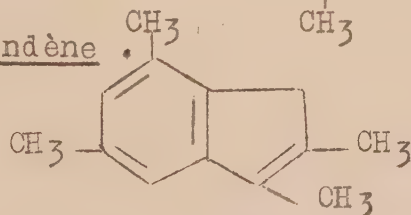
- 3) Action de l'iodure de méthyl magnésium sur la triméthyl 2-4-7 indanone 1.



- 4) Déshydratation du tétraméthyl 1-2-4-7 indanol 1 en tétraméthyl 2-3-4-7 indène.

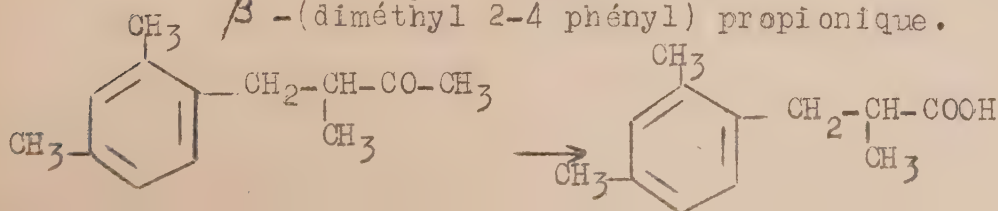


Tétraméthyl 2-3-5-7 indène

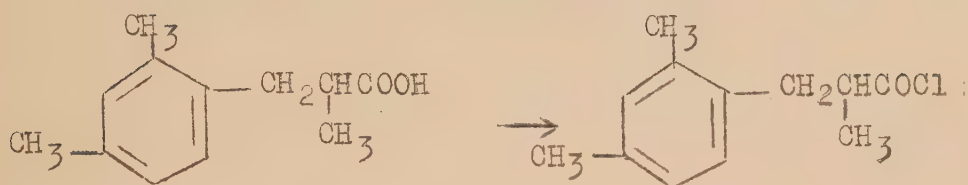


Une deuxième synthèse a été effectuée, comme pour le tétraméthyl 1-1-3-5 indène.

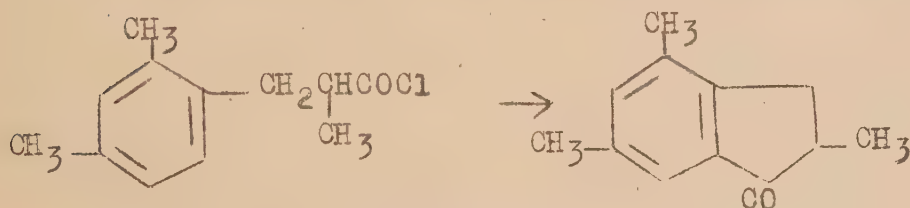
- 1) Oxydation hypochloreuse de la méthyl 3 (diméthyl 2' 4' phényl) 4 butanone 2 en acide α -méthyl β -(diméthyl 2-4 phényl) propionique.



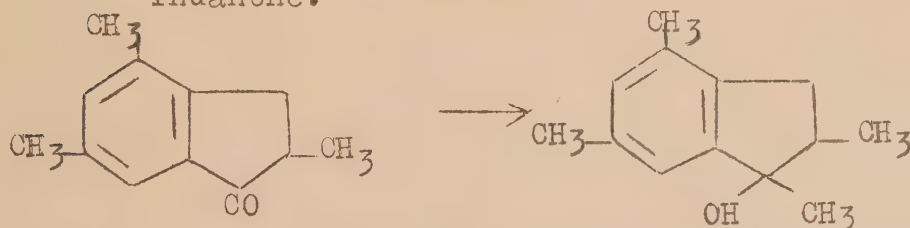
2) Préparation du chlorure d'acide.



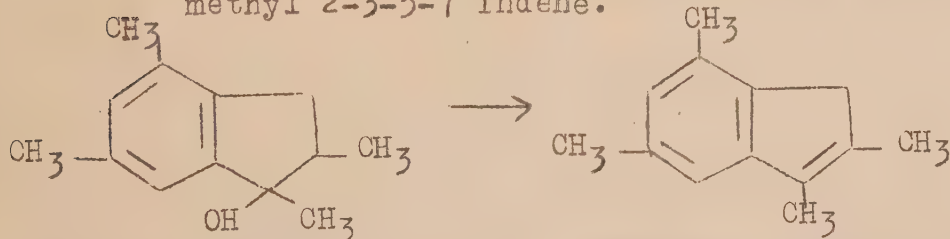
3) Cyclisation de ce chlorure d'acide en triméthyl 2-4-6 indanone 1.



4) Action de l'iodure de méthyl magnésium sur l'indanone.

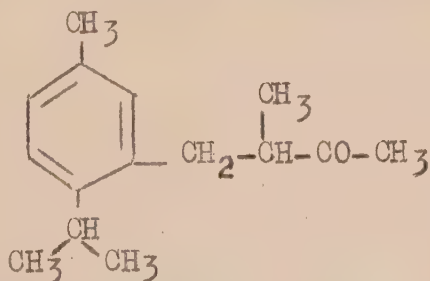
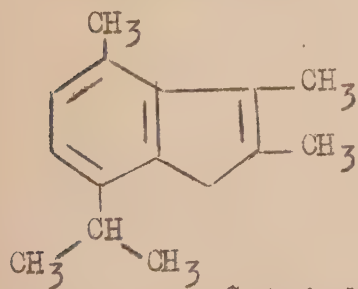


5) Déshydratation de l'indanol obtenu en tétraméthyl 2-3-5-7 indène.



Triméthyl 2-3-4 isopropyl 7 indène.

Méthyl 3 (méthyl 5' isopropyl 2' phényl)4 butanone 2.



Cet indène a déjà été préparé. Il est liquide alors que son isomère le triméthyl 2-3-7 isopropyl 4 indène est solide (F : 99°). (45).

La structure de cet indène détermine celle de la cétone de départ dont la chaîne latérale se trouve en ortho du groupement isopropyle. Si la chaîne latérale se trouvait en méta du même groupement nous aurions obtenu par cyclodéshydratation, l'indène solide.

Conclusion :

Nous voyons que, sauf pour le cas de la méthyl 3 (méthyl 5' isopropyl 2' phényl) 4 butanone 2, le chlorure d'aluminium n'a pas provoqué d'isomérisation.

Le tableau de la page 30 indique les cyclodéshydratations effectuées avec leurs rendements.

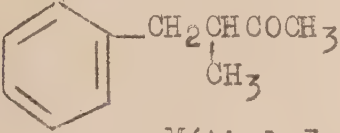
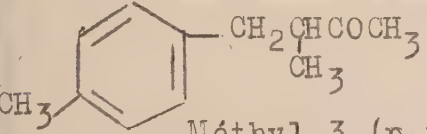
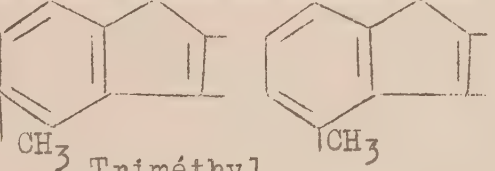
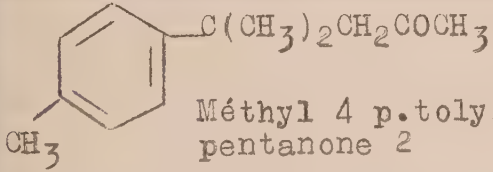
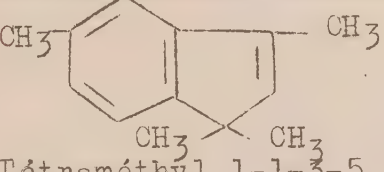
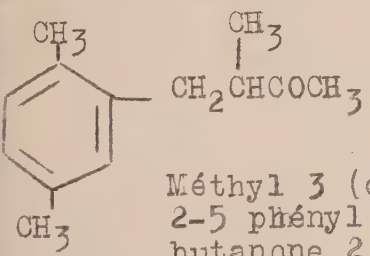
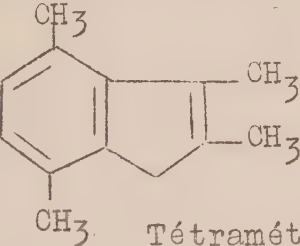
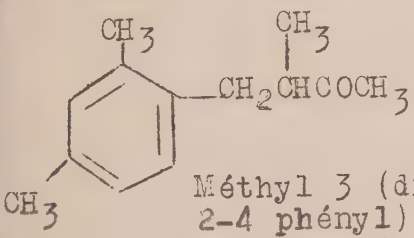
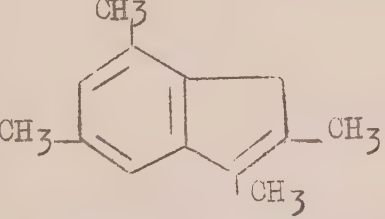
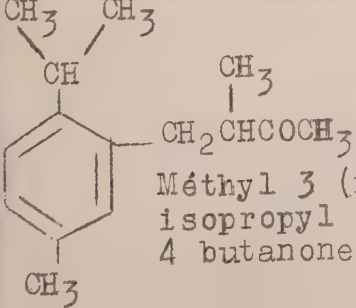
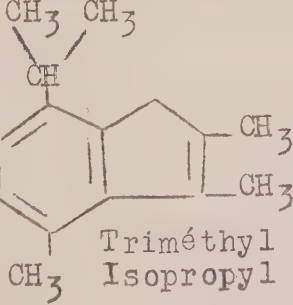
PRODUITS DE LA REACTION

Ce sont soit des liquides, soit des solides cristallisés blancs. Les indènes liquides ont été obtenus presque incolores, mais à la lumière et à l'air ils jaunissent rapidement. A la longue, ils se polymérisent et s'oxydent. Seul l'indène dont le groupement méthylène est entièrement substitué, est incolore et stable.

Ces produits ont une faible odeur d'hydrocarbure. Ils donnent en général des picrates. Si le groupement méthylène est disubstitué le picrate ne se fait pas.

La réfraction moléculaire de tous les indènes liquides présente l'exaltation caractéristique de cette catégorie de composés.

---:---:---:---:---:---:---:---

Cétone -arylée	Indène	Rende- ment %
 Méthyl 3 phényl 4 butanone 2	 Diméthyl 2-3 indène	38
 Méthyl 3 (p.tolyl) 4 butanone 2	 Triméthyl 2-3-5 et 2-3-4 indènes	85
 Méthyl 4 p.tolyl 4 pentanone 2	 Tétraméthyl 1-1-3-5 indène	58
 Méthyl 3 (diméthyl 2-5 phényl) 4 butanone 2	 Tétraméthyl 2-3-4-7 indène	63
 Méthyl 3 (diméthyl 2-4 phényl) 4 butanone 2	 Tétraméthyl 2-3-5-7 indène	50
 Méthyl 3 (méthyl 5' isopropyl 2' phényl) 4 butanone 2	 Triméthyl 2-3-4 Isopropyl 7 indène	27

PARTIE EXPERIMENTALE

I - PREPARATION DES MATIERES PREMIERES

Les matières premières que nous avons utilisées sont pour la plupart, des produits dont la préparation a fait l'objet des travaux de J. COLONGE et PICHAT (15). Nous avons repris leurs procédés.

Ces composés obtenus par condensation des cétones α -éthyléniques sur les hydrocarbures aromatiques, nécessitent d'abord la préparation des cétones éthyléniques puis la condensation proprement dite.

A - Cétones α -éthyléniques.

- 1) Méthyl 3 butène 3 one 2 : $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{CH}_3$

On utilise le procédé LANDOW-IRANY (18). Le cétoï brut n'est pas distillé après élimination de l'eau, de l'alcool méthylique et de la méthyl éthyl cétone en excès. On déshydrate à l'iode. On prend la fraction distillant entre 94 et 98°. Rendement : 45-50 %. La cétone est conservée sur hydroquinone.

- 2) Méthyl 4 pentène 3 one 2 : $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$

On utilise le produit rectifié provenant de la déshydratation du diacétone-alcool commercial.

B - Cétones aromatiques β -arylées.

On ajoute goutte à goutte une molécule de cétone éthylénique dans un ballon muni d'un agitateur mécanique, contenant 5 molécules d'hydrocarbure aromatique, 1,5 molécules de chlorure d'aluminium, le tout refroidi extérieurement. On agite encore deux heures après addition. On hydrolyse sur glace et acide chlorhydrique puis effectue le traitement habituel. L'excès d'hydrocarbure est distillé. Le résidu est rectifié sous pression réduite.

- 1) Méthyl 3 phényl 4 butanone 2



Réactifs : Méthyl 3 butène 3 one 2 42 g
 Benzène 200 cm³
 Chlorure d'aluminium 90 g

Température : 15-20° E/17 : 120-123°
 Rendement : 60-65 %.

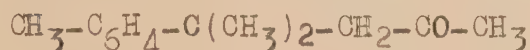
2) Méthyl 3 (p.tolyl) 4 butanone 2



Réactifs : Méthyl 3 butène 3 one 2 58 g
 Toluène 350 cm³
 Chlorure d'aluminium 140 g

Température : 15-20° E/18 : 135-138°
 Rendement : 80-88 %

3) Méthyl 4 (p.tolyl) 4 pentanone 2

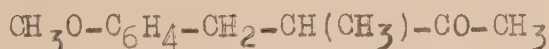


Réactifs : Oxyde de mésityle 100 g
 Acide chlorhydrique anhydre 38 g
 Toluène 500 cm³
 Chlorure d'aluminium 200 g

On chlorhydrate l'oxyde de mésityle au préalable.

Température : -5 à 0° E/13 : 135-138°
 Rendement : 55 %.

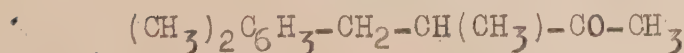
4) Méthyl 3 (p.méthoxy phényl) 4 butanone 2



Réactifs : Méthyl 3 butène 3 one 2 21 g
 Anisole 54 g
 Sulfure de carbone 120 cm³
 Chlorure d'aluminium 150 g

Température : 10° E/10 : 150-152°
 Rendement : 62 %.

5) Méthyl 3 (diméthyl 2'5' phényl) 4 butanone 2.

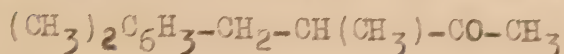


Réactifs : Méthyl 3 butène 3 one 2 42 g
 p. xylène 300 cm³
 Chlorure d'aluminium 100 g

Température : 10-17°
Rendement : 50-60%.

E/16 : 141-144°

6) Méthyl 3 (diméthyl 2'4' phényl) 4 butanone 2.



Réactifs : Méthyl 3 butène 3 one 2 42 g
M.xylène 300 cm³
Chlorure d'aluminium..... 100 g

Température : 10°
Rendement : 50 %.

E/10 : 133-138°

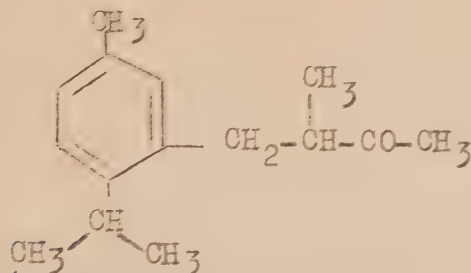
7) Méthyl 3 (méthyl 5' isopropyl 2'phényl) 4 butanone 2 .

Réactifs : Méthyl 3 butène 3 one 2 28 g
paracymène..... 250 cm³
Chlorure d'aluminium..... 75 g

Température : 5-10° . On obtient 25 g de produit distillant à 145-155° sous 10 mm.

Rendement : 30-34 % . Cette cétone n'était pas connue.

Méthyl 3 (méthyl 5' isopropyl 2' phényl) 4 butanone 2



Régénérée de sa semicarbazone, c'est un liquide incolore.

E/10 : 147° D_4^{21} : 0,936 n_D^{21} : 1,5024

R.M. obs : 68,77 calc : 67,88

Semicarbazone :

Elle se fait avec un rendement de 74 % et fond à 145-146° (alcool 50 %).

N % trouvé : 15,25 calculé : 15,26

II - MODE OPERATOIRE GENERAL UTILISE DANS LES CYCLODESHYDRATATIONS

Après de multiples essais, déjà signalés, le mode opératoire suivant nous a paru le plus efficace. On introduit dans un flacon trois molécules de chlorure d'aluminium finement pulvérisé au préalable, le solvant (sulfure de carbone ou éther de pétrole 60-70°). On verse ensuite une molécule de cétone par petites portions. On refroidit extérieurement par un mélange de glace et d'eau pour neutraliser l'échauffement qui se produit par suite de la formation du complexe cétone + chlorure d'aluminium. On bouche le flacon, le porte à l'agitation et laisse le temps nécessaire. On verse alors le contenu du flacon dans un mélange hydrolysant glace et acide chlorhydrique. Il faut hydrolyser par petites quantités car la réaction démarre souvent très brutalement et intervient fréquemment 10 à 15 minutes après l'addition dans le mélange hydrolysant. L'hydrolyse complète peut demander plusieurs heures. On traite ensuite à la manière habituelle : décantation de la couche aqueuse, lavage de la couche organique à l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'eau, au bicarbonate de sodium à 10 %, encore à l'eau. On sèche sur carbonate de potassium anhydre, évapore le solvant. Le résidu est distillé sous pression réduite.

Lorsqu'on opère dans le sulfure de carbone, on distille ce solvant aussitôt l'hydrolyse terminée. On reprend ensuite par un autre solvant (éther de pétrole ou benzène) et traite comme précédemment.

III - CYCLODESHYDRATATION DE LA METHYL 3 PHENYL 4 BUTANONE 2

1) Dans l'éther de pétrole 60-70°.

a) Agitation : 55 heures.

Réactifs : Méthyl 3 phényl 4 butanone 2 ... 20 g
Chlorure d'aluminium 52 g
Ether de pétrole 60-70° 125 cm³

Distillation sous 14 mm : 1) 76 - 106° : 1,3 g
2) 106 - 126° : 7,9 g
3) résidu : 7 g

La fraction 2 a une nette odeur de cétone. Elle fournit une semicarbazone. L'intervalle de distillation indique également la présence d'une quantité appréciable de produit de départ.

b) Agitation : 98 heures.

Réactifs : Cétone 28 g
Chlorure d'aluminium 70 g
Ether de pétrole 60-70°.. 200 cm³

Distillation sous 11 mm : 1) 98-113° : 8,7 g
2) 113-120° : 1 g
3) résidu : 13 g

L'odeur de cétone subsiste. La fraction 1 donne une semicarbazone, mais en quantité moins importante qu'au cours du premier essai. L'intervalle d'ébullition accuse une nette diminution ; ceci indique que la fraction 1 est un mélange de cétone et de carbure, mais le rendement en carbure est plus élevé que dans a .

2) Dans le sulfure de carbone .

Réactifs : Méthyl 3 phényl 4 butanone 2.... 28 g
Chlorure d'aluminium 70 g
Sulfure de carbone 160 cm³

Agitation : 100 heures.

Distillation sous 10 mm : 1) 100-106° : 9,5 g
2) 106-130° : 1 g
3) résidu : 12,5 g

L'odeur de cétone a totalement disparu. La température de distillation a notablement baissé. 2 g de fraction 1 traités par 3,1 g d'acide picrique dans 12 cm³ d'alcool absolu donnent presque quantitativement un picrate fondant à 87,5-88° (bain de mercure).

La fraction 1 redistillée passe tout entière entre 97 et 101° sous 10 mm, présentant un palier très net à 99-99,5°.

Rendement de la cyclodéshydratation : 38 %.

Diméthyl 2-3 indène



E/10 : 99-99,5° Picrate : F : 87,5-88°
STOERMER (19) indique E/19 : 111,5-2,5 . Picrate : 86-7°

IV - CYCLODESHYDRATATION DE LA METHYL 3 (p.TOLYL) 4 BUTANONE 2

1) Essai de cyclodéshydratation par l'acide bromhydrique.

L'acide bromhydrique produit par action de brome (25 cm³) sur la tétraline, va barboter dans une solution de 22 g de méthyl 3 (p.tolyl) 4 butanone 2 dans 200 cm³ d'acide acétique cristallisable. Cette solution est refroidie extérieurement vers 0°. Durée du barbotage : 3 heures. La solution acétique se colore en vert puis vire au bleu. On laisse en contact 15 heures. On dilue alors la solution acéto-bromhydrique par 200 cm³ d'eau. On extrait deux fois à l'éther de pétrole 25-70°, lave les extraits organiques au bicarbonate de sodium à 10 % puis à l'eau. Après séchage on évapore le solvant et distille le résidu sous 19 mm. On récupère 21,5 g de la cétone passant à 135-140°. La formation de semicarbazone sur un échantillon récupéré est immédiate. La cyclodéshydratation n'a pas eu lieu.

2) Essais par le chlorure d'aluminium dans l'éther de pétrole 60-70° à ébullition.

a) rapport moléculaire : Cl₃Al / cétone = 2,5

15 g de cétone sont ajoutés goutte à goutte dans le mélange hétérogène chlorure d'aluminium et éther de pétrole, porté à ébullition. Le complexe brun formé se dépose au fond du ballon de réaction. Durée de l'opération : 1 heure. On obtient par distillation 5 g de parties légères, mélange d'un liquide et d'un solide ; Le résidu est important. La formation d'un peu de picrate (F : 77,5°) indique la présence d'un hydrocarbure, probablement indénique, à côté d'un peu de cétone non transformée.

b) Rapport moléculaire : Cl₃Al / cétone = 1

Réactifs : Méthyl 3 (p.tolyl) 4 butanone 2.... 25 g
Chlorure d'aluminium 20 g
Ether de pétrole 150 cm³

Même mode opératoire que précédemment. Durée : 40 minutes. Le résidu est faible mais on récupère une bonne partie de la cétone non transformée. Ceci est vérifié par la formation abondante de semicarbazone.

c) Rapport moléculaire : Cl_3Al / cétone = 1,5

Réactifs : Cétone 20 g
 Chlorure d'aluminium.... 24 g
 Ether de pétrole 150 cm³

L'addition de la cétone est faite à température ambiante. Le complexe se forme avec échauffement. La température atteint 35°. Il n'y a pas de dégagement d'acide chlorhydrique. On chauffe ensuite au bain-marie progressivement jusqu'à 60°. On maintient une heure et demie. Le dégagement d'acide chlorhydrique se produit pendant toute la durée du chauffage.

Distillation sous 11,5 mm : 1) 110-121° : 10,4 g
 2) 121-130° : 3,5 g
 3) résidu : 4 g

La quantité de fraction légère augmente. Le résidu est peu important. On réunit les fractions légères des réactions a, b, c (18 g) et traite par le chlorhydrate de semicarbazide pour éliminer la cétone. On obtient finalement 10 g de carbure qu'on distille sous 12 mm : 1) 108-109° : 1,5 g
 2) 109-111° : 2 g
 3) 111-120° : 6 g

La fraction 3 cristallise. On isole par dissolution à chaud dans 20 cm³ d'alcool puis par recristallisation, 1,6 g d'un solide blanc fondant à 64° puis à 78,5° (alcool).

3) Essais par le chlorure d'aluminium dans le sulfure de carbone à température ambiante.

Rapport moléculaire : Cl_3Al / cétone = 3.

a) Agitation : 6 heures.

Réactifs : Méthyl 3 (p.tolyl) 4. butanone 2.... 22 g
 Chlorure d'aluminium 50 g
 Sulfure de carbone 200 cm³

On obtient 12,5 g de fraction intéressante distillant à 121-129° sous 16 mm. Résidu assez faible. On extrait 2,9 g (alcool) d'un solide blanc fondant à 77°. Cette fraction ne donne pas de semicarbazone.

Rendement : 63 % . Proportion du solide dans le mélange des hydrocarbures : 22 %

b) Agitation : 15 heures.

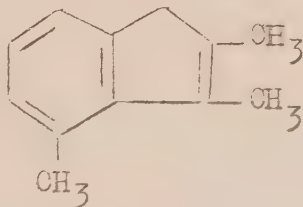
Réactifs : Méthyl 3 (p.tolyl) 4 butanone 2 ... 25 g
 Chlorure d'aluminium 57 g
 Sulfure de carbone..... 220 cm³

On obtient 14,2 g de produit distillant entre 122 et 129° sous 16 mm.

Rendement : 63 % . Essai de semicarbazone : négatif.

Essai de picrate : il se forme quantitativement.
 F : 79°. Il s'agit probablement d'un mélange de
 picrates des deux catures. Par recristallisation
 dans l'alcool absolu le picrate fond à 79-80°.

Triméthyl 2-3-4 indène



solide blanc. F : 78,5°

<u>Analyse</u> :	trouvé :	calculé :
C %	90,50	91,08
H %	8,89	8,92

Picrate :
 Fond à 96° après recristallisation dans l'
 alcool absolu.

c) Agitation : 18 H.30

Réactifs : Cétone 40 g
 Chlorure d'aluminium.. 90 g
 Sulfure de carbone.... 300 cm³

On refroidit par un mélange de glace et d'eau
 pendant l'addition de la cétone.

On obtient 30,8 g du mélange d'indènes passant
 à 126-132° sous 20 mm.

Rendement : 85 %. Proportion de solide : 20-22 %.

Obtention du triméthyl indène liquide à l'état pur.

Les fractions intéressantes des opérations a, b, c sont traitées à plusieurs reprises par un peu d'alcool à chaud pour éliminer l'indène solide qui cristallise à froid. On rectifie ensuite la partie liquide.

24,5 g de fraction de coeur distillant à 131-132° sous 20 mm sont traités par 34 g d'acide picrique dans 100 cm³ d'alcool absolu. Après essorage et lavage à l'alcool absolu sur buchner, il reste 36 g de picrate fondant à 79-80°. On ajoute 100 cm³ de soude à 10 % et on entraîne à la vapeur d'eau. 14 g d'hydrocarbure sont ainsi entraînés puis distillés.

Distillation sous 17 mm : 1) 129° : 11,2 g
2) 129-130° : 2 g

Triméthyl 2-3-5 indène



Liquide presque incolore.

E/17 : 129° D_{40}^{24} : 0,958 n_D^{24} : 1,5584

R.M. obs : 53,16 calc : 51,34 E.M. : 1,82
D

Analyse : trouvé : calculé :

C %	89,00	91,08
H %	8,85	8,92

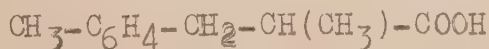
Picrate :

Rendement presque quantitatif. F : 81° après recristallisation dans l'alcool absolu.

ESSAIS DE DETERMINATION DE LA CONSTITUTION DES DEUX ISOMERES.

A - Synthèse par une deuxième voie du triméthyl 2-3-5 indène seul.

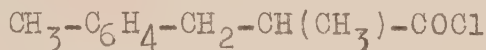
- 1) Oxydation hypochloreuse de la méthyl 3 (p.tolyl)4 butanone 2 en acide α -méthyl β -(p.tolyl) propionique.



44 g de méthyl 3 (p.tolyl) 4 butanone 2, 650 cm³ d'extrait de javel à 30° chlorométrique, 30 cm³ de soude sont agités pendant 34 heures. On élimine ensuite l'excès d'oxydant au bisulfite de sodium. On obtient finalement 29 g d'acide distillant à 174,5-177° sous 16,5 mm.

Rendement : 65 %. Littérature (20) : E/23 : 181-182

- 2) Chlorure de l'acide α -méthyl β -(p.tolyl) propionique.



20 g de l'acide sont chauffés à reflux avec 27 cm³ de chlorure de thionyle pendant deux heures. Le chlorure d'acide distille à 137-138° sous 18 mm.

Rendement : 97 %. Littérature (20) : E/21 : 139-140.

- 3) Cyclisation par le chlorure d'aluminium.

Réactifs : I (Chlorure d'acide..... 21,5 g
)Ether de pétrole 60-70°. 30 g

II (Chlorure d'aluminium.... 21,5 g
)Ether de pétrole 60-70°. 20 g

On opère comme BACHMANN (20). I est ajouté goutte à goutte dans II sous agitation. On chauffe ensuite progressivement jusqu'à ébullition. On hydrolyse et distille finalement 14,5 g de diméthyl 2-6 indanone 1 à 141-144° sous 17 mm. BACHMANN indique 145-148° sous 21 mm.

- 4) Réduction de la diméthyl 2-6 indanone 1 en triméthyl 1-2-6 indanol 1.

Réactifs : Diméthyl 2-6 indanone 1..... 14,5 g
 Magnésium..... 2,7 g
 Iodure de méthyle..... 17,6 g
 Ether anhydre 100 cm³

L'indanol formé par action de l'iodure de méthyl magnésium n'est pas isolé.

- 5) Déshydratation de l'indanol.

L'indanol brut est traité par 50 cm³ d'acide oxalique aqueux à 10 % à reflux pendant 30 minutes. Le résidu finalement obtenu cristallise partiellement. Par recristallisation dans l'alcool on obtient 1,65 g d'un solide blanc fondant à 78,5°, ne donnant pas de dépression du point de fusion par mélange avec le triméthyl 2-3-4 indène.

On distille en outre 10 g de liquide à 125-128° sous 14 mm. Le picrate de ce produit se fait bien et fond à 81° après recristallisation dans l'alcool absolu.

Nous retrouvons ainsi le mélange des deux indènes isomères.

B - Essai de cyclodéshydratation de la méthyl 3 (p.tolyl) 4 butanone 2 pure.

- 1) Pour cela on prépare la semicarbazone de cette cétone. 21 g de semicarbazone fondant à 127-128° sont recristallisés dans l'eau et l'alcool méthylique. On obtient finalement 14 g de substance de même point de fusion. La semicarbazone est alors traitée par une solution d'acide oxalique pour régénérer la cétone qu'on entraîne à la vapeur d'eau.

2) Cyclodéshydratation .

Réactifs : Méthyl 3 (p.tolyl) 4 butanone 2 ... 10 g
 Chlorure d'aluminium..... 22,5 g
 Ether de pétrole 60-70°..... 100 cm³

Durée d'agitation : 52 heures. Le résidu est important. On obtient encore le mélange des deux indènes, leur proportion ne variant guère : 4,5 g de mélange dont 1 g environ d'isomère solide fondant à 77°.

C - Essais d'isomérisation.

1) Par le chlorure d'aluminium.

Réactifs : Triméthyl 2-345 indène..... 7 g
 Chlorure d'aluminium..... 17,7g³
 Ether de pétrole 60-70°..... 100 cm³

Agitation : 37 heures. On obtient 3 g de liquide distillant dans un très grand intervalle de température. Il n'y a pas trace de l'isomère solide.

2) Par la potasse en milieu alcoolique.

a) Triméthyl indène liquide..... 1 g
 Alcool à 95° 20 cm³
 potasse concentrée..... 5 gouttes.

- b) Triméthyl indène solide 1 g
 Alcool à 95° 20 cm³
 Potasse concentrée..... 5 gouttes

Pour a et b on fait bouillir les réactifs 30 minutes à reflux. Aucune transformation des produits de départ n'est observée.

V - CYCLODESHYDRATATION DE LA
 METHYL 3 (p.METHOXY PHENYL) 4 BUTANONE 2

-:-:-:-:-

1) Agitation : 24 heures.

Réactifs : Méthyl 3 (p.méthoxy phényl) 4
 butanone 2 15 g
 Chlorure d'aluminium..... 31 g
 Sulfure de carbone..... 100 cm³

Après traitement habituel on distille 15 g de liquide. Il n'y a pas de perte de poids.

2) Agitation : 100 heures.

Mêmes quantités et mode opératoire. On ne récupère cette fois que 5 g de la cétone. Résidu : 10 g.
 La cyclodéshydratation n'a pas eu lieu.

VI - CYCLODESHYDRATATION DE LA
 METHYL 4 (p.TOLYL) 4 PENTANONE 2

Réactifs : Méthyl 4 (p.tolyl) 4 pentanone 2... 25 g
 Chlorure d'aluminium..... 53 g
 Ether de pétrole 60-70°.....150 cm³

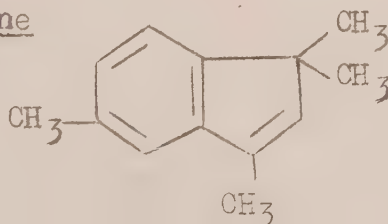
Agitation : 24 heures.

Distillation sous 9 mm : 1) 102-105°: 13 g
 2) 105-145°: 2 g
 3) résidu : 7,5g

Rendement : 58 %.

Tétraméthyl 1-1-3-5 indène

Liquide incolore.



E/9 : 99-99,5° D_4^{2I} : 0,920 n_D^{2I} : 1,5328

R.M. obs : 57,99 calc : 55,96 E.M. : 2,03

Analyse : trouvé : calculé :

C %	89,78	90,63
H %	9,42	9,37

Ne donne pas de picrate.

Synthèse du tétraméthyl 1-1-3-5 indène par une autre voie.

1) Oxydation hypochloreuse.

Réactifs : Méthyl 4 (p.tolyl) 4 pentanone 2... 25 g
 Extrait de javel à 40°..... 350 cm³
 Lessive de soude..... 14 cm³

Agitation : 30 heures. On obtient 17 g d'acide
 β - (p.tolyl) isovalérique déjà préparé (15)



2) Chlorure d'acide.

Réactifs : Acide β - (p.tolyl) isovalérique... 17 g
 Chlorure de thionyle..... 40 g

Ebullition à reflux : 2 heures.

Distillation sous 9 mm : 133-138° : 17 g de
 chlorure de l'acide β - (p.tolyl) isovalérique.



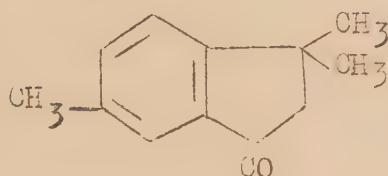
E/9 : 135°

3) Cyclisation du chlorure d'acide en triméthyl 3-3-6 indanone 1.

Réactifs : I (Chlorure d'acide..... 17 g
)Ether de pétrole..... 26 g
 II (Chlorure d'aluminium... 17 g
)Ether de pétrole 60-70° 17 g

On ajoute goutte à goutte I dans II puis on chauffe
 doucement jusqu'à ébullition.

On obtient 12,5 g de triméthyl 3-3-6 indanone 1
 distillant à 130-133° sous 10 mm.

Triméthyl 3-3-6 indanone 1

E/10 : 130-132°.

4) Action de l'iodure de méthyl magnésium.

Réactifs : Triméthyl 3-3-6 indanone 1..... 6 g
 Magnésium 2 g
 Iodure de méthyle..... 14 g
 Ether anhydre 100 cm³

L'indanol formé n'est pas isolé.

5) Déshydratation de l'indanol brut en tétraméthyl 1-1-3-5 indène.

L'indanol brut est bouilli à reflux 15 minutes avec 50 cm³ d'acide oxalique 10 %. On entraîne ensuite à la vapeur d'eau 5,5 g de substance qu'on sèche sur chlorure de calcium.

Distillation sous 9 mm : 99,5-102° : 5 g

La fraction de coeur bout à 100-100,5° sous 9 mm. Ses constantes sont à peu près identiques à celles de l'indène obtenu par cyclodéshydratation directe.

D_4^{21} : 0,921 n_D^{20} : 1,5341

VII - CYCLODESHYDRATATION DE LA
 METHYL 3 (DIMETHYL 2' 5' PHENYL) 4 BUTANONE 2

A - Condensation du paraxylène avec la méthyl 3
 butène 3 one 2.

1) Première condensation :

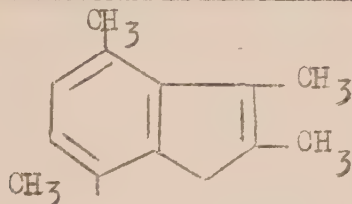
Réactifs : Méthyl 3 butène 3 one 2 42 g
 P. xylène 300 cm³
 Chlorure d'aluminium..... 100 g

Température : 20°. Agitation : 2 heures.
 On laisse reposer une nuit puis on hydrolyse.

Distillation sous 11 mm : 1) 80-137° : 13,5 g
 2) 137-160° : 46 g
 3) 160-220° : 17,5 g

La fraction 2 cristallise rapidement. Par traitement des fractions 1 et 2 à l'alcool, on obtient environ 25 g d'un solide blanc fondant à 58-59° puis à 63° après plusieurs recristallisations dans l'alcool.

Tétraméthyl 2-3-4-7 indène.



Solide blanc. F : 63° E/12 : 144-145°.

<u>Analyse</u> :	trouvé :	calculé :
C %	90,63	90,63
H %	9,42	9,37

Picrate :

F : 109° (alcool absolu). Rendement : 95 %.

Les eaux-mères alcooliques des fractions 1 et 2 sont évaporées. On rectifie le résidu et obtient 15 g de liquide d'odeur agréable distillant entre 136 et 146° sous 12 mm, constitué principalement de méthyl 3 (diméthyl 2'5' phényl) 4 butanone 2 et contenant encore un peu d'indène.

2) Deuxième condensation .

Mêmes quantités de réactifs. Température : 10 à 13°. Agitation : 1 heure encore après la fin de l'addition de la cétone éthylénique. On laisse reposer deux heures sans refroidir. On constate alors que la température atteint 37° et on observe le dégagement de fumées d'acide chlorhydrique.

Distillation sous 12 mm : 1) 130-160° : 23 g
 2) 160-205° : 37 g
 3) 205-245° : 9 g
 4) résidu : 10 g

La fraction 2 se prend en masse au bout de quelques heures.

- a) Quelques grammes de fraction 1 traités par l'alcool laissent déposer par cristallisation très peu de tétraméthyl 2-3-4-7 indène. Cette fraction rectifiée donne 18 g de méthyl 3 (diméthyl 2'5' phényl) 4 butanone 2.
- b) La fraction 2 traitée par 125 cm³ d'alcool chaud donne par cristallisation 19,5 g d'une substance solide jaunâtre. Par des recristallisations répétées dans l'alcool, on obtient finalement 7,2 g d'un solide blanc fondant à 96°. Des essais de formation de picrate et de semicarbazone à partir de cette substance ne donnent aucun résultat.
- Poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène : 241.

B - Cyclodéshydratation de la méthyl 3 (diméthyl 2'5' phényl) 4 butanone 2 par le chlorure d'aluminium.

- 1) Rapport moléculaire Cl₃Al / cétone = 1,5.
Réaction dans le sulfure de carbone à chaud.

Réactifs : Méthyl 3 (diméthyl 2'5' phényl) 4
butanone 2 15 g
Chlorure d'aluminium..... 15,7 g
Sulfure de carbone 150 cm³

On fait tomber goutte à goutte la cétone dans le mélange chlorure d'aluminium-sulfure de carbone à température ambiante sous agitation. En fin d'addition la température est de 27°. On chauffe ensuite au bain-marie pendant 2 h. Il y a dégagement abondant d'acide chlorhydrique.

Distillation sous 12 mm : 1) 120-136° : 2 g
2) 136-141° : 6,5 g
3) 141-150° : 1,5 g
4) résidu : 2,5 g

Précipitation immédiate et abondante de semicarbazone sur la fraction 2. Il s'agit donc de cétone récupérée.

- 2) Rapport moléculaire Cl₃Al / cétone = 3.
Réaction dans le sulfure de carbone à température ambiante.

Réactifs : Cétone 20 g
Chlorure d'aluminium.. 42 g
Sulfure de carbone.... 200 cm³

Agitation : 6 heures. On distille. Les diverses fractions sont dissoutes dans l'alcool à 95°. Par cristallisation on obtient 9,4 g de tétraméthyl 2-3-4-7 indène fondant à 61°.

Rendement : 52 %.

- 3) Rapport moléculaire $\text{Cl-Al} / \text{cétone} = 3$
 Réaction dans l'éther de pétrole à température ambiante.

Mêmes quantités de réactifs que précédemment.
 Agitation : 12 heures. Après les divers traitements, le résidu est distillé pour séparer les fractions de queue.

Distillation sous 15 mm : 1) 95-153° : 14,2 g
 2) résidu : 4 g

La fraction distillée se solidifie, est reprise par 15 cm³ d'alcool chaud. Par refroidissement on obtient 11,4 g de tétraméthyl 2-3-4-7 indène fondant à 60°.

Rendement : 63 %.

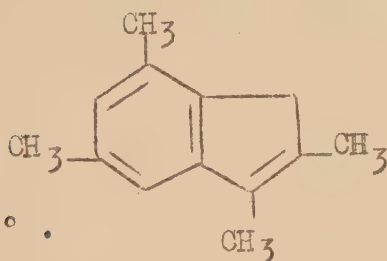
VIII - CYCLODESHYDRATATION DE LA METHYL 3 (DIMETHYL 2' 4' PHENYL) 4 BUTANONE 2

Réactifs : Méthyl 3 (diméthyl 2'4' phényl) 4
 butanone 2 48 g
 Chlorure d'aluminium..... 106 g
 Ether de pétrole 60-70°..... 350 cm³

Mode opératoire général. Agitation : 19 heures.

Distillation sous 9 mm : 1) 115-122° : 10 g
 2) 122-135° : 22 g
 3) 135-145° : 1 g
 4) résidu : 10 g

La fraction 2 cristallise. Grâce à l'alcool on extrait une substance blanche qui, par recristallisation, fond à 50°.

Tétraméthyl 2-3-5-7 indène

Solide blanc. F : 50° .

<u>Analyse</u> :	trouvé :	calculé :
C %	90,15	90,63
H %	9,43	9,37

Picrate :

F : 102,5° (alcool absolu).
Rendement presque théorique.

Rendement de la cyclodéshydratation :

Le traitement à l'alcool sur la fraction 2 donne 10,4 g d'indène. Le résidu et les autres fractions sont traités par l'acide picrique. On obtient 23 g de picrate fondant à 99-100°. On peut estimer, compte tenu des impuretés qui diminuent le rendement de l'opération, que ce picrate correspond à 11 g d'indène. La cyclodéshydratation fournit donc 21,4 g d'indène.

Rendement : 50 % environ.

Les eaux-mères alcooliques du picrate sont décomposées par de la soude à 10 % et entraînées à la vapeur d'eau.

On distille sous 9 mm le produit entraîné : 1) 108-120°
2) 120-135°

La fraction 1 décolore à peine l'eau de brome. La fraction 2 la décolore nettement, elle contient sans doute encore de l'indène. On reprend la fraction 1 sous 9 mm : 1) 105-109°
2) 109-113° : 2,2 g.

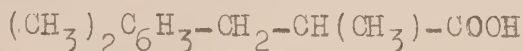
La nouvelle fraction 2 passe en palier à 111°; elle ne décolore plus du tout l'eau de brome. Ce produit n'a pas été examiné davantage.

Synthèse du tétraméthyl 2-3-5-7 indène par une autre voie.

- 1) Oxydation hypochloreuse de la Méthyl 3 (diméthyl 2'4' phényl) 4 butanone 2.

Réactifs : Méthyl 3 (diméthyl 2'4' phényl)4
 butanone 2 47 g
 Extrait de javel à 40° 480 cm³
 Lessive de soude 25 cm³

Agitation : 40 heures. On obtient 34 g
 d'acide α -méthyl β -(diméthyl 2-4 phényl) prop-
 ionique distillant à 175-178° sous 9 mm.



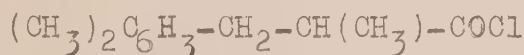
Rendement : 71 %.

Cet acide cristallise quelques jours après. Par
 recristallisation dans l'éther de pétrole 20-40°
 il fond à 53-54°. La littérature indique (21) :
 F : 70°.

2) Chlorure d'acide.

Réactifs : Acide α -méthyl β -(diméthyl 2-4
 phényl) propionique 29 g
 Chlorure de thionyle..... 67 g

Ebullition à reflux : 2 heures. 30 grammes de
 chlorure d'acide sont distillés entre 133 et
 138° sous 9 mm.



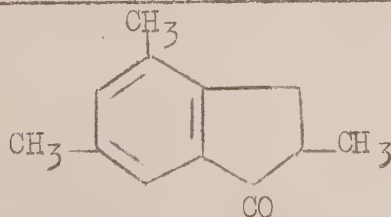
E/9 : 135°

3) Cyclisation du chlorure d'acide en triméthyl 2-4-6 indanone 1.

Réactifs : I (Chlorure d'acide 24 g
)Ether de pétrole.60-70°. 36 g
 II (Chlorure d'aluminium..... 24 g
)Ether de pétrole..... 24 g

Technique habituelle. 16,9 g sont distillés
 entre 146 et 150° sous 9 mm. Rendement : 85 %.

Triméthyl 2-4-6 indanone 1



E/9 : 147°

Dinitro 2-4 phénylhydrazone : F : 223° (alcool + ben-
 zène).

Rendement : 93 %.

<u>Analyse</u> :	trouvé :	calculé :
N %	15,96	15,81

4) Action de l'iodure de méthyl magnésium.

Réactifs :	Triméthyl 2-4-6 indanone 1	12 g
	Magnésium.....	3,4 g
	Iodure de méthyle.....	24 g

L'indanol n'est pas isolé.

5) Déshydratation de l'indanol en tétraméthyl 2-3-5-7 indène.

On traite l'indanol brut avec 100 cm³ d'acide oxalique aqueux à 10 %, à reflux pendant 15 minutes. On entraîne à la vapeur d'eau et obtient 10,7 g d'une substance solide. C'est le tétraméthyl 2-3-5-7 indène qui fond à 50° après recristallisation dans l'alcool. Son picrate fond à 102,5°.

IX - CYCLODESHYDRATATION DE LA METHYL 3 (METHYL 5'ISOPROPYL 2'PHENYL) 4 BUTANONE 2

Réactifs :	Méthyl 3(méthyl 5'isopropyl 2' phényl) 4 butanone 2	10 g
	Chlorure d'aluminium.....	18,5 g
	Sulfure de carbone.....	75 cm ³

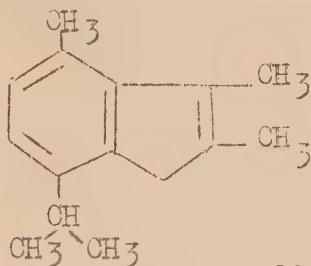
Agitation : 24 heures.

Distillation sous 10 mm :	1) 135-145° :	1,6 g
	2) 145-155° :	3,5 g
	3) résidu :	2,5 g

La fraction 1 cristallise. On extrait après dissolution dans l'alcool et cristallisation, environ 0,25 g de solide blanc fondant vers 75-76°. Purifié dans l'alcool, il fond à 78,5°. Le mélange de ce produit avec le triméthyl 2-3-4 indène (F : 78,5°) fond au même point.

La fraction 2 rectifiée fournit 2,5 g de triméthyl 2-3-4 isopropyl 7 indène distillant à 150-155° sous 12 mm.

Rendement : 27 %

Triméthyl 2-3-4 isopropyl 7 indène

E/12 : 150-155° $D_4^{22} : 0,941$ $n_D^{22} : 1,5400$
 R.M. obs : 66,68 calc : 65,20

CARTER et SLATER (22) indiquent :

E/17 : 154-157° $D_{25}^{25} : 0,9574$ $n_D^{25} : 1,5428$

Cet indène ne nous a pas donné de picrate.

X - CONDENSATION DU P. XYLENE AVEC
 L'OXYDE DE MESITYLE

Réactifs : Oxyde de mésityle..... 50 g
 Acide chlorhydrique anhydre 16 g
 P. xylène 300 cm³
 Chlorure d'aluminium..... 100 g

Même mode opératoire que J. COLONGE et PICHAT
 (15) sauf la durée d'agitation.

- 1) Agitation : 30 minutes après addition des réactifs.
 Température 10-13°. On obtient par distillation 40 g de produit passant entre 121 et 123° sous 10 mm. On traite en vue de la formation de semicarbazone. On laisse 24 heures, dilue à l'eau, laisse encore 24 heures. On filtre sur buchner et obtient 3,8 g de semicarbazone fondant à 175°.
- 2) Agitation : 15 minutes après addition des réactifs.
 Température : 5-8°. On ajoute 50 cm³ de sulfure de carbone pour éviter la cristallisation du p. xylène. 44,4 g du mélange indène et cétone aromatique distillent entre 118 et 132° sous 10 mm.
 On fait la semicarbazone sur le produit distillé.

DEUXIEME PARTIE

CONDENSATION DES CETONS AROMATIQUES JXTANUCLEAIRES
AVEC LE TRIOXYMETHYLENE ET PREPARATION D'INDENES
EN PASSANT PAR LES INDANONES

BIBLIOGRAPHIE

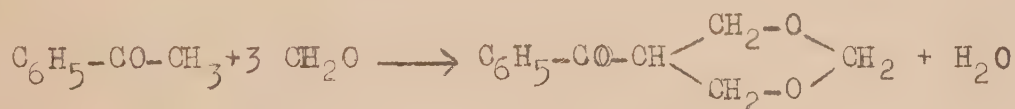
La condensation de cétones aromatiques juxta-nucléaires avec le paraformaldéhyde ou avec le trioxyméthylène a été tentée voici longtemps déjà.

VAN MARLE et TOLLENS (23), TOLLENS (24), SCHAFER et TOLLENS (25) ont essayé de condenser l'acétophénone et le formol en présence de différents catalyseurs alcalins. Mais toutes les tentatives effectuées ne conduisent qu'à des produits complexes.

MANTA (26) reprend la réaction en partant de la propiophénone et de l'isobutyrophénone ; il utilise le carbonate de potassium comme catalyseur et chauffe le mélange réactionnel. La propiophénone est convertie en dérivé diméthylolé dans lequel le groupement carbonyl est réduit en carbinol. Avec l'isobutyrophénone le produit obtenu est plus complexe encore.

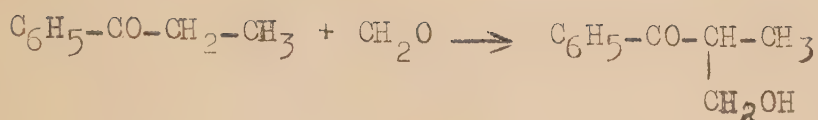
Plus récemment, quelques chercheurs entreprennent une étude plus systématique de la réaction.

D'abord FUSON, ROSS et MAC KEEVER (27) notent que des produits plus simples sont obtenus si la réaction est effectuée à température ambiante pendant plusieurs jours. Ces auteurs traitent l'acétophénone par du formaldéhyde en présence de carbonate de potassium et obtiennent un fort rendement en formal du dérivé diméthylolé dont la structure a été prouvée :



Malgré les variations du taux aldéhyde / cétone, le formal est toujours le produit principal.

Puis c'est la propiophénone (40 g) qui est traitée par 9 g de paraformaldéhyde dans 200 cm³ d'alcool méthylique en présence de 4 g de carbonate de potassium. Le mélange est agité quatre jours à température ambiante. Le rendement par rapport au formol est assez faible mais on récupère la cétone non transformée et il n'y a pas de résidu. En faisant varier les quantités des différents réactifs, le rendement atteint au bout de sept jours, environ 40 % en alcool benzoyl 2 propylique ou β -hydroxy α -méthyl propiophénone.



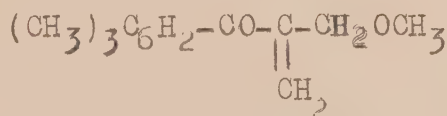
La déshydratation par l'acide sulfurique est tentée mais il se forme l' α -méthylhydrindone et non l'isopropényl cétone attendue. Le rendement est de 67 %. On a :



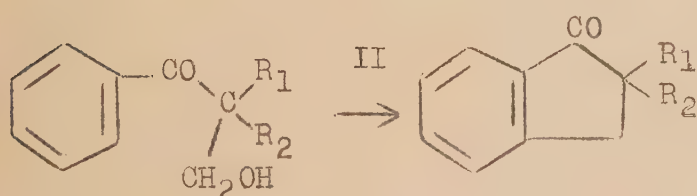
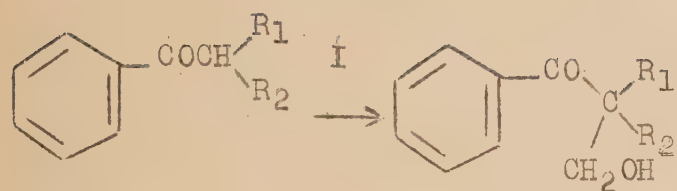
L'année suivante FUSON, ROSS et MAC KEEVER (28) étudient la condensation du paraformaldéhyde et des mésityl cétones pour se rendre compte de l'influence de l'empêchement stérique. Les réactions sont conduites dans l'alcool méthylique ou éthylique avec un excès de paraformaldéhyde, en présence de carbonate de potassium.

- 1) Avec l'acétomésitylène après quatre jours d'agitation à température ambiante, les auteurs prétendent obtenir un rendement de 75 % en dérivé monométhylolé (ne donnant pas de phényl-uréthane).
- 2) Avec le propiomésitylène la réaction est faible. Le mélange est alors chauffé à reflux pendant 24 heures. Rendement : 70 % en isopropényl mésityl cétone car le dérivé monométhylolé est peu stable et subit une déshydratation.
- 3) Avec l'isobutyromésitylène, il faut faire bouillir à reflux durant deux jours pour obtenir 40 % de dérivé monométhylolé et 40 % de cétone inchangée.

Mais dans un travail ultérieur, FUSON et MAC KEEVER (29) montrent que le produit obtenu dans la réaction n'est pas le dérivé monométhylolé de l'acétomésitylène, d'ailleurs préparé par une autre voie, mais un éther non saturé de formule :



Enfin dans un travail récent, BURCKHALTER et FUSON (30) essaient d'étendre à d'autres composés les réactions de céto-lisation et de cyclisation effectuées à partir de la propiophénone. Les auteurs pensaient obtenir aisément des indanones par cette nouvelle méthode. Quatre réactions sont tentées.



	R _I	R ₂
a	H	CH ₃
b	H	C ₂ H ₅
c	H	C ₃ H ₇
d	CH ₃	CH ₃

Mais les faibles rendements dans les deux étapes rendent la méthode peu pratique. Les auteurs sont ainsi amenés à rechercher une autre méthode et ils utilisent les β -aminocétones au lieu des β -hydroxy cétones. Voici deux tableaux résumant leurs travaux.

Passage par les β -hydroxycétones

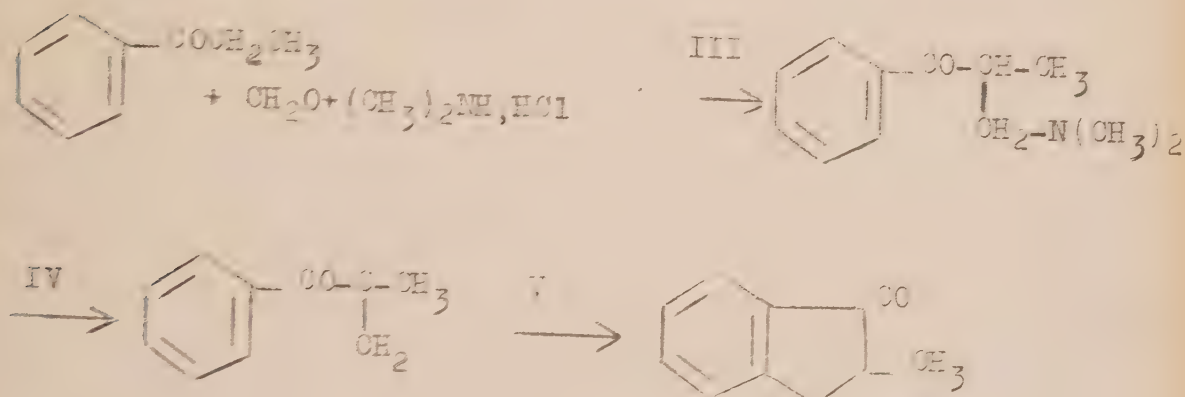
Composé	Rendement % I	Rendement % II	Rendement % global
a	41	67	27,5
b	13	14	1,8
c	6	14	0,8
d	37	45	17

Passage par les β -aminocétones

Composé	Rendement % III	Rendement % IV	Rendement % V	Rendement global
a	83	70	88	51
b	60	68	49	20

Pour d la cyclodéshydratation a lieu avec l'anhydride phosphorique car les acides sulfurique et phosphorique redonnent l'isobutyrophénone.

Passage par les β -aminocétones : on utilise le procédé MILLON et MILLON (31). La cétone aromatique juxtaposée est condensée avec du paraformaldéhyde et du chlorhydrate de diméthyl amine. On obtient ainsi une β -aminocétone qui par entraînement à la vapeur d'eau se transforme en cétone α -éthylénique ensuite cyclisée par l'acide sulfurique. On a par exemple avec la propiophénone :



L'acétonaphtone est traitée de la même façon. Le rendement global est très faible.

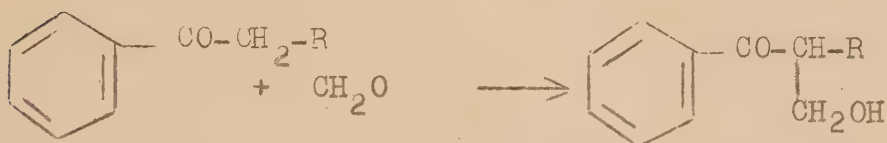
CONCLUSION -

En résumé, on peut dire que si le passage par les β -hydroxy-cétones donne de très faibles rendements (sauf pour la propiophénone), le passage par les β -aminocétones n'est guère plus intéressant. En outre, cette dernière méthode nécessite trois étapes au lieu de deux pour la première.

GENERALITES

Ayant l'intention de préparer des polyalcoyl-indènes présentant un groupement méthylène libre de toute substitution afin d'étudier leurs propriétés, nous nous sommes servis de la méthode abandonnée par BURCKHALTER et FUSON. Celle-ci nous permettait d'arriver aux produits cherchés sans difficulté à condition d'obtenir aisément les indanones. Voici la suite des réactions à effectuer :

- 1) Condensation de cétones aromatiques juxta-nucléaires avec le trioxyméthylène en β -hydroxy-propio-phénones substituées (β -cétols).



- 2) Cyclodéshydratation de ces β -cétols en indanones 1.



- 3) Action d'un réactif magnésien sur les indanones.



- 4) Déshydratation des indanols formés en indènes.



Les réactions 1 et 2 sont les plus importantes. Nous avons vu les rendements faibles obtenus par BURCKHALTER et FUSON dans ces réactions.

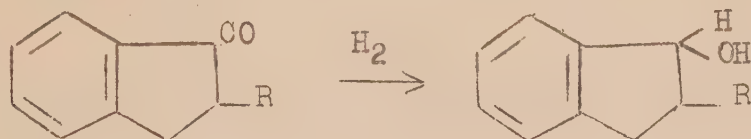
Grâce à certaines modifications de la méthode, nous avons préparé quelques indanones avec des rendements satisfaisants. Les rendements globaux des deux premiers stades sont donnés dans le tableau de la page 60. On voit que les résultats ont été très sensiblement améliorés si on les compare avec ceux du tableau de la page 56. Ces modifications seront exposées à propos de l'examen détaillé de chaque étape.

La constitution des produits obtenus est aisément démontrée.

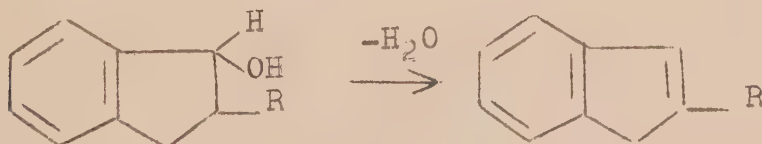
- a) Certains composés (cétols et indanones) ont déjà été préparés.
- b) Les cétols et les indanones donnent facilement les phényluréthanes et les semicarbazones correspondants.
- c) Sur les six indènes préparés, un était connu.
- d) Il y a identité entre deux indènes obtenus :
 - par cette méthode.
 - par cyclodéshydratation directe au chlorure d'aluminium.

Nous avons voulu préparer d'autres indènes en passant par les indanols secondaires, c'est à dire :

3') Hydrogéner les indanones en indanols secondaires:



4') Déshydrater ces indanols en indènes:



Mais la réaction 4' n'a pu être réalisée.

Cétone aromatique	Rendements %		global
	I	II	
Propiophénone	62	81	50
Butyrophénone	89	93	82
p. méthyl propiophénone	74	92	68
p. méthyl butyrophénone	81	80	64
Diméthyl 2-5 propiophénone	42	86	36
Diméthyl 2-5 butyrophénone	45	90	40

I - CONDENSATION DE CETONES AROMATIQUES JUXTANUCLEAIRES AVEC LE TRIOXYMETHYLENE

PARTIE THEORIQUE

A - LA METHODE -

Nous employons la potasse alcoolique comme catalyseur au lieu du carbonate de potassium utilisé par BURCKHALTER et FUSON. La potasse est un catalyseur bien plus actif que le carbonate de potassium et on pouvait craindre la formation de quantités importantes de dérivés di et polyméthylolés à côté des monométhylolés cherchés. Nous avons dû modifier en conséquence les conditions opératoires de la réaction. Voici les nouvelles conditions.

- 1) Utilisation d'un excès de 50 ou 100 % de cétone aromatique par rapport à la quantité théorique.
- 2) Addition d'alcool éthylique pour freiner la réaction et permettre la dissolution du trioxyméthylène.
- 3) La quantité de potasse alcoolique normale à utiliser varie suivant la cétone de 0,4 à 1 cm³ pour 10 g de cétone mise en jeu.

- 4) La durée de l'agitation à température ambiante est limitée à 6 H.30 - 7 H., sauf pour la propiophénone (durée 5 H.30) car au-delà la formation de dérivés polyméthylolés est rapide.

B - INFLUENCE DES SUBSTITUANTS -

1) noyau aromatique.

Le tableau de la page 62 nous permet de tirer quelques conclusions concernant l'influence des radicaux méthyle du noyau. On constate que le rendement de la réaction passe de 62 à 74 puis à 42 % lorsque la propiophénone porte successivement 0, 1, 2 substituants méthyle. Pour un substituant le rendement est maximum, il est minimum pour deux. Dans le cas de la butyrophénone le rendement passe de 89 à 81 puis à 45 %. La baisse de rendement est faible quand on passe de 0 à 1 substituant, mais elle est très sensible pour deux substituants.

Dans les deux cas, la présence de deux radicaux méthyle sur le cycle aromatique abaisse fortement le rendement.

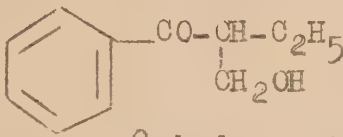
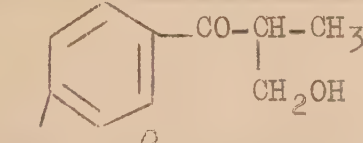
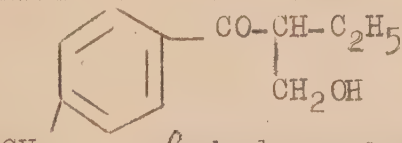
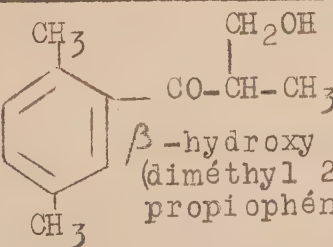
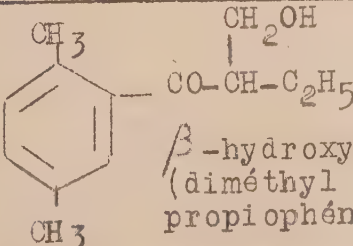
2) Chaîne latérale.

On s'aperçoit que la condensation avec les trois composés de chaîne latérale : $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}_2\text{H}_5$ s'effectue mieux qu'avec deux de chaîne latérale : $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. Mais la différence des rendements va en diminuant par substitution de 1 puis 2 radicaux méthyle sur le noyau. Elle passe en effet de 27 à 7 puis à 3.

C - PRODUITS DE LA REACTION -

Les β -hydroxy-propiophénones sont des liquides incolores, visqueux, un peu plus lourds que l'eau, stables. Cependant, leur distillation doit s'effectuer sous pression réduite (vers 1 mm pour les cétoles disubstitués sur le noyau) en évitant toute trace d'alcalinité qui aurait pour résultat la décomposition du cétole en ses composants de départ : cétole aromatique et trioxyméthylène.

Ils donnent aisément et avec de bons rendements des phényluréthanes cristallisés. (Sauf la β -hydroxy- α -méthyl (diméthyl 2-5) propiophénone). Dans le cas de la condensation propiophénone et trioxyméthylène, on a accumulé de grandes quantités de résidus contenant très probablement beaucoup de dérivés di et polyméthylolés. La distillation de ces résidus conduit à leur décomposition et à la formation de trioxyméthylène.

Cétone aromatique	Produit de la réaction	Rendements % par rapport	
		à la cétone	à (CH ₂ O) ₃
Propiophénone	 β -hydroxy α -méthyl propiophénone	80-82	62
Butyrophénone	 β -hydroxy α -éthyl propiophénone	95	89
p. méthyl propiophénone	 β -hydroxy α -méthyl p.méthyl propiophénone	89	74
p. méthyl butyrophénone	 β -hydroxy α -éthyl p.méthyl propiophénone	92	81
diméthyl 2-5 propiophénone	 β -hydroxy α -méthyl (diméthyl 2-5) propiophénone	85-90	42
diméthyl 2-5 butyrophénone	 β -hydroxy α -éthyl (diméthyl 2-5) propiophénone	94	45

PARTIE EXPERIMENTALE

1) Matières premières .

Ce sont des cétones aromatiques juxta-nuclé-aires aisément préparées par réaction de FRIEDEL et CRAFTS entre des chlorures d'acide et des hydrocarbures aromatiques. Les chlorures d'acide utilisés sont le chlorure de propionyle et le chlorure de butyryle préparés à partir des acides propionique et butyrique par action du trichlorure de phosphore. On opère selon la méthode habituelle des réactions de FRIEDEL et CRAFTS.

Réactifs : Chlorure d'acide..... 1 molécule
Hydrocarbure aromatique.. 2 "
Chlorure d'aluminium..... 1,1 "

Température de réaction : 10-15°.

Voici les cétones ainsi préparées :

		Rendement %
Benzène + chlorure de propionyle	→ propiophénone $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$	91
Toluène + chlorure de propionyle	→ p.méthyl propiophénone $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$	95
Benzène + chlorure de butyryle	→ butyrophénone $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	85
Toluène + chlorure de butyryle	→ p.méthyl butyrophénone $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CO-CH}_2\text{-C}_2\text{H}_5$	97
p.xylène + chlorure de propionyle	→ diméthyl 2-5 propiophénone $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$	89
p.xylène + chlorure de butyryle	→ diméthyl 2-5 butyrophénone $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-CO-CH}_2\text{-C}_2\text{H}_5$	75

2) Mode opératoire .

Dans un flacon on introduit une molécule de trioxyméthylène commercial puis 1,5 à 2 molécules de cétone. On ajoute ensuite 0 à 150 cm³ suivant les cas, d'alcool à 95° et 12 à 20 cm³ de potasse alcoolique environ normale. On porte à l'agitation pour une durée variant entre 5 H.30 et 7 H., à température ambiante.

Le trioxyméthylène disparaît petit à petit (30 à 60 minutes). Le mélange devient homogène. Après réaction on verse le contenu du flacon dans un litre d'eau, on acidifie très légèrement par l'acide chlorhydrique, on extrait ensuite trois fois au benzène. Les extraits benzéniques sont réunis, lavés trois fois à l'eau, séchés sur sulfate de soude. On filtre, évapore le benzène et distille le résidu sous pression réduite.

3) Condensation avec la propiophénone .

Réactifs :	Propiophénone	201 g
	Trioxyméthylène.....	30 g
	Potasse alcoolique N.....	20 cm ³
	Alcool à 95°.....	150 cm ³

Agitation : 5 H.30 . On obtient 102 g de β -hydroxy α -méthyl propiophénone distillant à 158-162° sous 17 mm.

Rendement : 62 % .

La littérature (27) indique : E/5 : 143-145°.

Phényluréthane : F : 87° (éther de pétrole 60-70°).
Rendement : 87 %. Les mêmes auteurs
donnent F : 86-87°.

4) Condensation avec la butyrophénone .

Réactifs :	butyrophénone	128 g
	trioxyméthylène.....	13 g
	Potasse alcoolique N.....	7,5 cm ³

On obtient 68,5 g de β -hydroxy α -éthyl propiophénone distillant à 140-145° sous 5 mm. On récupère 68 g de cétone.

Rendement par rapport au formol : 89 %

Rendement par rapport à la cétone : 95 %.

La littérature indique (30) : E/3,5 : 150°.

Phényluréthane : F : 73-74° (éther de pétrole 60-70°)

Rendement : 89 %.

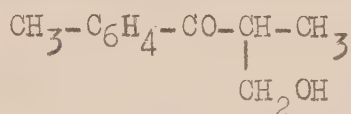
5) Condensation avec la p.méthyl propiophénone.

Réactifs : p.méthyl propiophénone..... 150 g
 trioxyméthylène 20 g
 potasse alcoolique N..... 10 cm³
 alcool à 95°..... 100 cm³

Agitation : 6 H.30. On obtient 88 g de
 β -hydroxy α -méthyl p.méthyl propiophénone distillant
 à 145-148° sous 3 mm.

Rendement par rapport à (CH₂O)₃ : 74 %

Rendement par rapport à la cétone: 89 %

 β -Hydroxy α -méthyl p.méthyl propiophénone

Liquide incolore.

E/4,5 : 146° D₄²² : 1,068 n_D²² : 1,5295

R.M. obs : 51,43 calc : 50,92

Phényluréthane : F : 76° (éther de pétrole 60-70°).

Rendement : 94 %.

N % trouvé : 4,72 calculé : 4,71

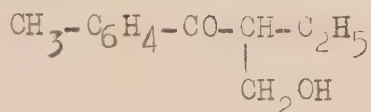
6) Condensation avec la p.méthyl butyrophénone.

Réactifs : p.méthyl butyrophénone 178 g
 trioxyméthylène..... 16,5 g
 potasse alcoolique N..... 9 cm³

On obtient 85,5 g de β -hydroxy α -éthyl
 p.méthyl propiophénone distillant à 149-155° sous 4,5mm.

Rendement à partir de (CH₂O)₃ : 81 %

Rendement à partir de la cétone: 92 %

β -Hydroxy α -éthyl p.méthyl propiophénone

Liquide incolore.

E/4,5 : 149,5° $D_4^{22,5}$: 1,048 $n_D^{22,5}$: 1,5295

R.M. obs : 56,54 calc : 55,55

Phényluréthane : F : 67° (éther de pétrole 60-70°)

Rendement : 87 %

N % trouvé : 4,50 calculé : 4,49.

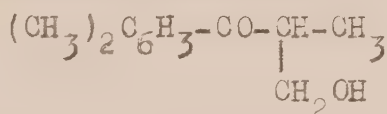
7) Condensation avec la diméthyl 2-5 propiophénone.

Réactifs : Diméthyl 2-5 propiophénone 81 g
 Trioxyméthylène 7,5 g
 Potasse alcoolique N. 3 cm³
 alcool à 95° 15 cm³

La fraction intéressante distille à 145-150° sous 3,5 mm.

Rendement à partir de $(\text{CH}_2\text{O})_3$: 42 %

Rendement à partir de la cétone : 85-90 %

 β -hydroxy α -méthyl (diméthyl 2-5) propiophénone

Liquide incolore, très visqueux.

 n_D^{21} : 1,5316Phényluréthane : F : 80°

Rendement faible. Après trois mois de repos, le contenu du tube de réaction se prend finalement en masse mais par lavage à l'éther de pétrole on ne recueille que très peu de cristaux blancs de phényluréthane.

8) Condensation avec la diméthyl 2-5 butyrophénone.

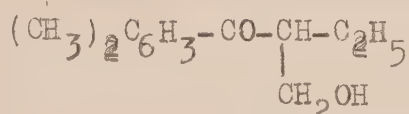
Réactifs : Diméthyl 2-5 butyrophénone 88 g
 Trioxyméthylène 7,5 g
 Potasse alcoolique N. 5 cm³
 Alcool à 95° 15 cm³

On obtient 23 g de β -hydroxy α -éthyl (diméthyl 2-5) propiophénone distillant à 122-130° sous environ 1 mm .

Rendement à partir de $(\text{CH}_2\text{O})_3$: 45 %

Rendement à partir de la cétone : 94 %

β -hydroxy α -éthyl (diméthyl 2-5) propiophénone



Liquide incolore. $D_4^{19,5}$: 1,038 $n_D^{19,5}$: 1,5317

R.M. obs : 61,53 calc : 60,17

Phényluréthane : F : 74° (éther de pétrole 60-70°)

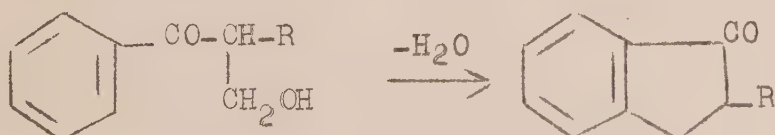
Rendement : 90 %

N % trouvé : 4,32 calculé : 4,35

-:-:-:-:-:-:-:-

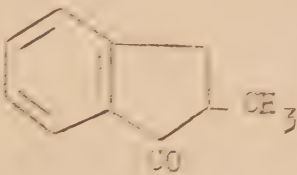
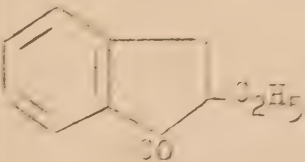
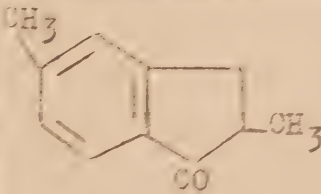
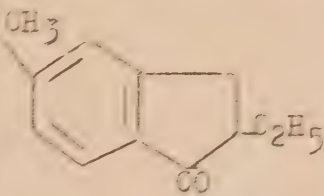
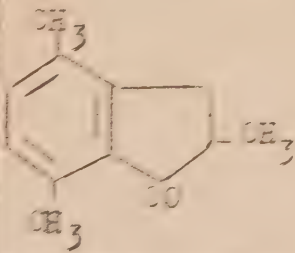
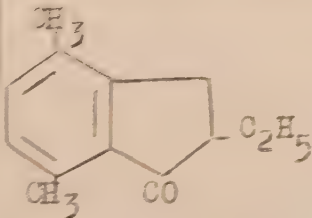
II - CYCLODESHYDRATATION DES β -HYDROXY-PROPIOPHENONES EN INDANONES 1

Réaction générale :



Nous avons vu précédemment que les rendements obtenus par BURCKHALTER et FUSON dans cette deuxième étape étaient faibles et que ces auteurs avaient cherché une autre méthode leur permettant l'obtention des indanones avec un meilleur rendement. Nous avons repris cette fois encore leur méthode initiale. En modifiant légèrement les conditions opératoires nous avons pu obtenir de bons rendements. Le tableau de la page 68 rend compte de ces réactions de cyclodeshydratation.

Au lieu de refroidir le ballon de réaction, nous provoquons une élévation de température jusque vers 50-60° par addition rapide du produit à cycliser dans l'acide sulfurique. Nous n'avons pas noté de sulfonation

β -hydroxy propiophénones	Produits de la réaction indanones 1	Rendement %
α -méthyl	 <chem>CC1CCC(=O)c2ccccc12</chem> méthyl 2 indanone 1	81
α -éthyl	 <chem>CCC1CCC(=O)c2ccccc12</chem> éthyl 2 indanone 1	93
α -méthyl p.méthyl	 <chem>CC1CCC(=O)c2cc(C)ccc21</chem> diméthyl 2-5 indanone 1	92
α -éthyl p.méthyl	 <chem>CCC1CCC(=O)c2cc(C)ccc21</chem> méthyl 5 éthyl 2 indanone 1	80
α 4-méthyl diméthyl 2-5	 <chem>CC1CCC(=O)c2cc(C)c(C)cc21</chem> triméthyl 2-4-5 indanone 1	86
α -éthyl diméthyl 2-5	 <chem>CCC1CCC(=O)c2cc(C)c(C)cc21</chem> diméthyl 4-5 éthyl 2 indanone 1	90

appréciable du noyau aromatique. Les bons rendements en dérivés cristallisés témoignent de la facilité de la réaction.

Le nombre des substituants ne semble guère influencer sur la cyclodéshydratation.

Les indanones obtenues sont des liquides incolores d'odeur assez agréable. Les semicarbazones se font bien en général. Ces indanones présentent une nette exaltation moléculaire.

Mode opératoire.

Dans un ballon à trois tubulures, muni d'un agitateur mécanique, d'une boule à brome et d'une gaine thermométrique, on verse 150 cm³ d'acide sulfurique concentré du commerce. Puis, par la boule à brome on fait couler goutte à goutte 50 g de β -hydroxy propiophénone sous agitation violente. Le mélange sulfurique brunit rapidement. L'addition est rapide, elle dure de 10 à 15 minutes. La température s'élève rapidement pour atteindre en fin d'addition ou même avant 50 à 60°. On refroidit alors extérieurement avec de l'eau jusqu'à 45-50° puis on laisse refroidir lentement en maintenant l'agitation durant une heure. En fin d'opération, la température est de 25-30°. On hydrolyse sur glace, extrait trois fois à l'éther. On réunit les couches organiques, lave à l'eau, au bicarbonate de soude à 10 %, encore à l'eau et on sèche sur carbonate de potassium. On évapore le solvant et rectifie sous pression réduite le résidu obtenu.

- : - : - : - : - : - : - : - : - : - : - : - : - : - : - : - : -

PARTIE EXPERIMENTALE

1 - Cyclodéshydratation de la β -hydroxy α -méthyl propiophénone.

Réactifs : β -hydroxy α -méthyl propiophénone... 40 g
Acide sulfurique.....160 cm³

La température atteint 38°. On obtient 29 g de méthyl 2 indanone 1 distillant à 119-121° sous 15 mm.

Rendement : 81 %

Méthyl 2 indanone 1E/15 : 120° D_4^{23} : 1,064 n_D^{23} : 1,5511

R.M. obs : 43,77 calc : 42,59 E.M. : 1,18

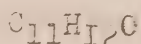
La littérature indique : E/3 : 88-90° (27), D E/22 : 136° (33) (34, 35).Semicarbazone : F : 198-199° (alcool) Rendement : 88 %

K % trouvé : 20,79 calculé : 20,68

Littérature : F : 200°

2 - Cyclodéshydratation de la
 β -hydroxy α -éthyl propiophénone.Réactifs : β -hydroxy α -éthyl propiophénone... 50 g
Acide sulfurique 150 cm³Le thermomètre marque 60° en fin d'addition.
On obtient 41,6 g d'éthyl 2 indanone 1 distillant à
126-128° sous 12 mm.

Rendement : 93 %.

Ethyl 2 indanone 1E/12 : 127° D_4^{22} : 1,042 n_D^{22} : 1,5457

R.M. obs : 48,59 calc : 47,20 E.M. : 1,39

La littérature indique (30) : E/3,5 : 90°.

Semicarbazone : F : 200° (alcool). Rendement : 78 %.

Littérature : F : 199° (30)

3 - Cyclodéshydratation de la
 β -hydroxy α -méthyl p.méthyl propiophénone.Réactifs : β -hydroxy α -méthyl p.méthyl
propiophénone..... 50 g
Acide sulfurique..... 150 cm³

La température monte à 60°. On obtient 41,5 g de diméthyl 2-5 indanone 1 distillant à 135-137° sous 14 mm.

Rendement : 92 %.

Diméthyl 2-5 indanone 1



E/14 : 136° D_4^{23} : 1,040 n_D^{23} : 1,5431

R.M. : obs : 48,49 calc : 47,20 E.M. : 1,29

Semicarbazone : F : 220° (alcool) . Rendement : 86 %.

N % trouvé : 19,17 calculé : 19,34

Littérature (37) : E/21 : 142-144° (impur).

4 - Cyclodéshydratation de la
 β -hydroxy α -éthyl p.méthyl propiophénone.

Réactifs : β -hydroxy α -éthyl p.méthyl
propiophénone..... 50 g
Acide sulfurique 150 cm³

Le thermomètre ne dépasse pas 40°. On obtient 36,3 g de méthyl 5 éthyl 2 indanone 1 distillant à 123-126° sous 6 mm.

Rendement : 80 %.

Méthyl 5 éthyl 2 indanone 1



E/5 : 120° $D_4^{21.5}$: 1,020 $n_D^{21.5}$: 1,5402

R.M. obs : 53,53 calc : 51,82 E.M. : 1,71

Semicarbazone : F : 208-208,5° (alcool). Rendement : 92 %

N % trouvé : 18,25 calculé : 18,17

5 - Cyclodéshydratation de la
 β -hydroxy α -méthyl (diméthyl 2-5) propiophénone.

Réactifs : β -hydroxy α -méthyl
(diméthyl 2-5) propiophénone..... 33 g
Acide sulfurique..... 120 cm³

L'opération se fait sur un produit brut. La température atteint 55°. On obtient 26;2 g de triméthyl 2-4-7 indanone 1 distillant à 146-149° sous 15 mm.

Rendement : 86 %.

Triméthyl 2-4-7 indanone 1



E/15 : 147° D_4^{22} : 1,037 n_D^{22} : 1,5505

R.M. obs : 53,49 calc : 51,82 E.M. : 1,67

La littérature (32) indique : E/3,5 : 118-120°. n_D^{22} : 1,5550

Semicarbazone : F : 229-230° (alcool). Rendement : 89 %

N % trouvé : 18,39 calculé : 18,17

Dinitro 2-4 phénylhydrazone : F : 189-190°

Rendement : 95 %. Littérature (32) : 185,2-186°.

6 - Cyclodéshydratation de la
 β -hydroxy α -éthyl (diméthyl 2-5) propiophénone.

Réactifs : β -hydroxy α -éthyl
(diméthyl 2-5) propiophénone..... 35 g
Acide sulfurique..... 120 cm³

La température monte jusqu'à 63°. 29 g de diméthyl 4-7 éthyl 2 indanone 1 sont distillés à 155-156° sous 10 mm.

Rendement : 90 %.

Diméthyl 4-7 éthyl 2 indanone 1



E/16 : 157° D_4^{22} : 1,020 n_D^{22} : 1,5460

R.M. obs : 58,36 calc : 56,44 E.M. : 1,92

Semicarbazone : F : 170-172° (alcool + eau).

Rendement : 66 %.

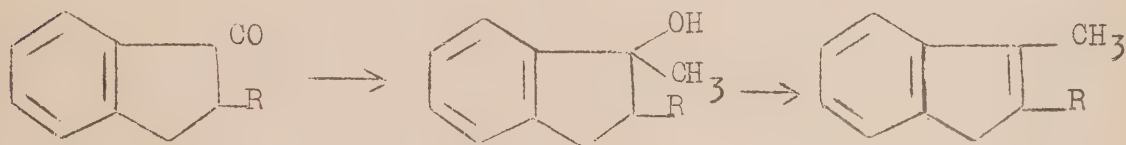
N % : trouvé : 17,36 calculé : 17,13.

III - SYNTHESE DES POLYALCOYLINDENES

PARTIE THEORIQUE

A - INDANOLS TERTIAIRES ET INDENES.

Les indanones constituent un terme intermédiaire bien commode pour la préparation des indènes. En effet, sous l'action d'un réactif magnésien, ces cétones conduisent à des alcools tertiaires qui se déshydratent facilement en indènes. Rappelons le schéma de la réaction :



Nous avons préparé six polyalcoylindènes dont un était déjà connu. Deux d'entre eux ont été obtenus par cyclodéshydratation directe au chlorure d'aluminium. Trois alcools tertiaires ont été isolés. Les autres se sont déshydratés au cours de la distillation ou de la réaction.

Tous ces indènes sont substitués sur les deux carbones porteurs de la double liaison indénique et ils possèdent le groupement méthylène libre de toute substitution. Cette dernière particularité nous a amené à tenter la condensation de ces indènes avec des aldéhydes et des cétones afin d'obtenir des benzofulvènes, hydrocarbures cristallisés colorés. Mais tous les essais effectués ont échoué.

Les bons rendements de la réduction en alcool tertiaire et de la déshydratation en indène permettent d'accéder de façon acceptable aux hydrocarbures indéniques en partant des cétones aromatiques juxta-nucléaires. Par exemple, à partir de la butyrophénone on arrive à l'éthyl 2 méthyl 3 indène avec un rendement de plus de 70 %. Par contre à partir de la diméthyl 2-5 propiophénone, on obtient le tétraméthyl 2-3-4-7 indène avec un rendement de 25 %.

Comparaison des deux méthodes d'obtention des indènes.

1- Cyclodéshydratation directe.

a) Matières premières assez facilement accessibles

2- Condensation avec (CH₂O)₃

a) Matières premières très facilement accessibles.

b) Méthode rapide :
une seule étape.

b) Méthode lente :
quatre étapes.

c) Diméthyl 2-3 indène
Rendement : 38 %

c) Diméthyl 2-3 indène
Rendement : 45 %

d) Tétraméthyl 2-3-4-7
indène. Rendement : 63 %

d) Tétraméthyl 2-3-4-7
indène. Rendement : 25%

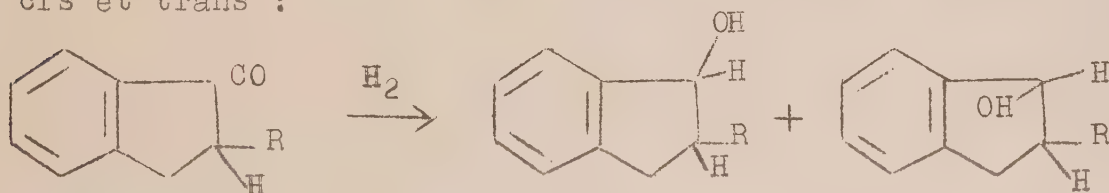
On s'aperçoit que la méthode par cyclodéshydratation directe est plus avantageuse par sa rapidité étant donné les rendements indiqués.

Si en général l'augmentation du nombre de substituants facilite la cyclodéshydratation directe, au contraire elle abaisse les rendements de l'autre méthode.

B - INDANOLS SECONDAIRES .

1) Hydrogénation catalytique des indanones.

Nous avons préparé quelques indanols secondaires par hydrogénation catalytique des indanones. Mais on obtient dans tous les cas un mélange d'isomères bayeriens cis et trans :



Lorsque l'un des deux est solide, on l'isole facilement et le phényluréthane s'obtient avec un bon rendement (sauf pour le méthyl 5 éthyl 2 indanol 1).

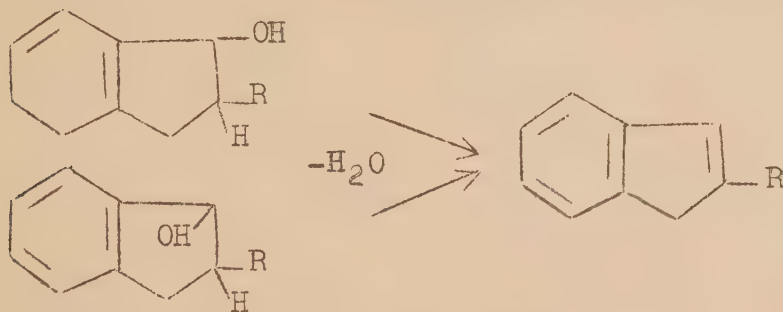
Lorsque les deux isomères sont liquides, l'action de l'isocyanate de phényle conduit à un mélange de deux phényluréthanes isomères dont on extrait par recristallisation celui qui fond le plus haut.

Cas de la méthyl 2 indanone 1.

- L'hydrogénation catalytique de cette cétone fournit un mélange d'isomères sur lequel on fait agir l'isocyanate de phényle. On sépare un des deux phényluréthanes.
- La réduction de la cétone par le sodium et l'alcool donne également le mélange d'isomères. L'un d'eux cristallise. On prépare son phényluréthane qui se montre différent du précédent. Nous avons donc isolé un des indanols et les deux phényluréthanes.

2) Déshydratation des indanols secondaires.

Théoriquement le mélange d'indanols cis et trans doit conduire par déshydratation, à un seul indène.



Pratiquement, par l'utilisation d'acide phosphorique comme agent de déshydratation, nous n'obtenons pas de produit défini. La densité des diverses fractions de distillation est nettement plus faible que celle qui correspond aux indènes attendus mais elle indique la disparition totale d'indanol.

PARTIE EXPERIMENTALE

A - SYNTHESE DU DIMETHYL 2-3 INDENE.

1) Hydrogénation catalytique de la méthyl 2 indanone 1.

Réactifs :	Méthyl 2 indanone 1	17 g
	Nickel Raney	5 g
	Alcool à 95°	100 cm ³
	Eau	20 cm ³

On obtient finalement 14 g de méthyl 2 indanols 1 distillant à 117-122° sous 14 mm.

Rendement : 82 %.

Phényluréthane : sur le mélange des deux isomères.

Rendement : 85 % (mélange des 2 phényluréthanes)

Par recristallisation dans l'alcool à 50 % on isole un phényluréthane fondant à 110°.

N % trouvé : 5,23 calculé : 5,24

2) Essai de déshydratation en méthyl 2 indène.

Réactifs : Méthyl 2 indanols 1 9 g
 Acide phosphorique 60° Bé.... 5 cm³

Ebullition : 3 heures à reflux. On extrait à l'éther, lave au bicarbonate de soude à 10 %, à l'eau, sèche sur bicarbonate de potassium. On évapore le solvant et distille le résidu sous 15 mm.

1) 81-82° : 1,7 g	D ₄ ^{I9} : 0,9379
2) 82-85° : 1,7 g	" : 0,9537
3) 85-87° : 1,9 g	" : 0,9632

Or RUZICKA et PEYER (36) indiquent les constantes suivantes pour le méthyl 2 indène :

E/10 : 79° D₄^{I9} : 0,9734 n_D^{I9} : 1,5650

VON BRAUN (47) indique : E/74I : 184-5° D₄^{I4} : 0,9897

3) Hydrogénation par le sodium et l'alcool.

Réactifs : Méthyl 2 indanone 1 25 g
 Sodium 23 g
 Alcool à 95° 325 cm³

Dans un ballon d'un litre muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit la cétone et l'alcool puis le sodium petit à petit. On dilue ensuite avec 250 cm³ d'eau, distille la plus grande partie de l'alcool. On reprend par l'éther. Finalement le résidu est distillé sous 15 mm. On obtient 11,5 g de produit distillant entre 120 et 124°. Le mélange d'indanols isomères cristallise partiellement.

Rendement : 46 %.

On isole 1,3 g de l'un des isomères. F : 89° (éther de pétrole 60-70°).

KISHNER (33) pour cette réaction signale simplement l'obtention probable d'un mélange de stéréoisomères.

Phényluréthane : sur l'isomère fondant à 89°.

Rendement : 88 % . F : 90° (alcool 50 %).

4) Action de l'iodure de méthyl magnésium sur la méthyl 2 indanone 1.

Réactifs : Méthyl 2 indanone 1 30 g
 Magnésium 5,9 g
 Iodure de méthyle..... 37 g

Le réactif magnésien est préparé à partir de 5,9 g de tournure de magnésium séché sous vide sulfurique, 100 cm³ d'éther anhydre et 37 g d'iodure de méthyle. Lorsque l'addition de la solution étherée de l'iodure de méthyle est terminée, on chauffe le ballon au moyen d'une lampe électrique pendant 20 à 30 minutes. On refroidit ensuite à 0° par un mélange de glace et de sel et on introduit lentement sous agitation 30 g de méthyl 2 indanone 1 en solution dans 50 cm³ d'éther anhydre. On termine par un chauffage d'une heure à la lampe. On hydrolyse sur glace et acide acétique, extrait à l'éther, lave au bicarbonate de soude à 10 %, au thiosulfate de soude, évapore le solvant et distille le résidu sous pression réduite.

On obtient 31 g de diméthyl 1-2 indanol 1 bouillant à 99-100° sous 4,5 mm, cristallisant par refroidissement.

Rendement : 95 %.

Diméthyl 1-2 indanol 1



E/4,5 : 100° F : 39-40°

La littérature indique (19) : E/8 : 108-5° F : 39-40°.

5) Déshydratation du diméthyl 1-2 indanol 1

Réactifs : Diméthyl 1-2 indanol 1 25 g
 Acide oxalique 10 %..... 75 cm³

Ebullition à reflux : 25 minutes. On entraîne à la vapeur d'eau, extrait à l'éther, lave au bicarbonate de soude. Après évaporation du solvant on distille le résidu sous 11 mm et obtient 21 g de diméthyl 2-3 indène passant à 96-101°.

Rendement : 95 %

Diméthyl 2-3 indène

E/11 : 99,5-100°.

Picrate : 87,5° (bain de mercure). (Voir page 35).

B - SYNTHESE DU TRIMETHYL 2-3-6 INDENE.

1) Hydrogénation catalytique de la diméthyl 2-5 indanone 1.

Réactifs : Diméthyl 2-5 indanone 1 20 g
 Nickel Raney 5 g
 Alcool à 95° 100 cm³
 Eau 20 cm³

On obtient 18,9 g de diméthyl 2-5 indanols 1 distillant entre 132 et 140° sous 15 mm.

Rendement : 89 %.

Le mélange d'isomères cristallise. On sépare l'isomère solide (7 g) F : 78°.

Phényluréthane : Sur l'isomère solide.

Rendement : 95 % F : 112° (éther de pétrole).

N % trouvé : 4,96 calculé : 4,98

2) Essai de déshydratation en diméthyl 2-6 indène.

Réactifs : Diméthyl 2-5 indanols 1 10 g
 Acide phosphorique 60° Bé 6 cm³

Ebullition : 3 heures à reflux. On n'obtient pas de composé défini.

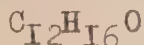
3) Action de l'iodure de méthyl magnésium sur la diméthyl 2-5 indanone 1.

Réactifs : diméthyl 2-5 indanone 1 30 g
 magnésium 5,3 g
 Iodure de méthyle 33,2 g

On obtient 30 g de triméthyl 1-2-5 indanol 1 distillant à 110-112° sous 4,5 mm.

Rendement : 90 %

Triméthyl 1-2-5 indanol 1



E/5 : 114-114,5°

²⁰n_D : 1,5330

4) Déshydratation du triméthyl 1-2-5 indanol 1

Réactifs : Triméthyl 1-2-5 indanol 1..... 19,5 g
 Acide oxalique 10 %..... 65 cm³

Ebullition à reflux 15 à 20 minutes. On obtient 15,7 g de triméthyl 2-3-6 indène distillant à 113-117° sous 11 mm.

Rendement : 89 %.

Triméthyl 2-3-6 indène

E/19 : 126° D_4^{24} : 0,9544 n_D^{24} : 1,5566

R.M. obs : 53,25 calc : 51,34 E.M. : 1,91

Analyse : trouvé : calculé :

C %	90,00	91,08
H %	8,76	8,92

Picrate : F : 97° (alcool absolu).

C - SYNTHESE DU METHYL 3 ETHYL 2 INDENE.

1) Hydrogénation catalytique de l'éthyl 2 indanonel

Réactifs : Ethyl 2 indanone 1 21 g
 Nickel Raney 5 g
 Alcool à 95° 100 cm³
 Eau 20 cm³

On obtient 18 g d'un mélange d'éthyl 2 indanols 1 isomères distillant à 127-132° sous 15 mm.

Rendement : 85 %.

Phényluréthane : sur le mélange d'isomères.

Rendement : 81 % . Par recristallisation dans l'éther de pétrole 60-70° on isole un des phényluréthanes, F : 126°.

N % trouvé : 5,00 calculé : 4,98

2) Essai de déshydratation en éthyl 2 indène.

Réactifs : éthyl 2 indanols 1 11,5 g
 Acide phosphorique 60° Bé.. 8 cm³

Distillation sous 14 mm : 1) 98-100° : D_4^{22} : 0,9374
 2) 100-102° : " : 0,9514
 3) 102-104° : " : 0,9605

La littérature (36) indique pour l'éthyl 2 indène :

E/11 : 96° D_4^{22} : 0,9619

3) Action de l'iodure de méthyl magnésium sur l'éthyl 2 indanone 1.

Réactifs : Ethyl 2 indanone 1 30 g
 Magnésium 5,3 g
 Iodure de méthyle..... 33,2 g

On obtient 30 g de méthyl 1 éthyl 2 indanol 1 distillant à 112-115° sous 5 mm.

Rendement : 90 %.

Méthyl 1 éthyl 2 indanol 1

E/4,5 : 111° D_4^{20} : 1,015 n_D^{20} : 1,5320

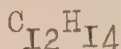
R.M. obs : 54,09 calo : 53,34

4) Déshydratation du méthyl 1 éthyl 2 indanol 1

Réactifs : Méthyl 1 éthyl 2 indanol 1 21 g
 Acide oxalique 10 % 70 cm³

Ebullition à reflux : 25 minutes. On obtient 16,7 g de méthyl 3 éthyl 2 indène distillant à 109-113° sous 11 mm.

Rendement : 88 %.

Méthyl 3 éthyl 2 indène

E/13 : 119-119,5° D_4^{21} : 0,957 n_D^{21} : 1,5544

R.M. obs : 52,94 calo : 51,35 E.M. D : 1,59

<u>Analyse</u> :	trouvé :	calculé :
C %	90,84	91,08
H %	8,96	8,92

D - SYNTHESE DU DIMETHYL 3-6 ETHYL 2 INDENE.

1) Hydrogénation catalytique de la méthyl 5 éthyl 2 indanone 1.

Réactifs :	Méthyl 5 éthyl 2 indanone 1	20 g
	Nickel Raney	5 g
	Alcool à 95°	100 cm ³
	Eau.....	20 cm ³

On obtient à nouveau un mélange d'isomères, qui cristallise. L'isomère solide fond à 102° (éther de pétrole 60-70°).

Phényluréthane : sur l'isomère solide. Nous n'avons pu isoler le composé attendu.

2) Essai de déshydratation en méthyl 5 éthyl 2 indène.

Par ébullition avec l'acide phosphorique, nous n'avons pu cette fois encore obtenir de composé défini.

3) Action de l'iodure de méthyl magnésium sur la méthyl 5 éthyl 2 indanone 1.

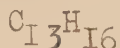
<u>Réactifs</u> :	Méthyl 5 éthyl 2 indanone 1	30 g
	Magnésium	5 g
	Iodure de méthyle.....	30,5 g

L'hydrolyse est effectuée sur glace et chlorure d'ammonium. Le résidu finalement obtenu ne présente pas la viscosité des alcools tertiaires préparés précédemment. L'indanol s'est déshydraté au cours de la réaction. Le produit obtenu est traité tel quel afin de préparer l'indène correspondant.

4) Déshydratation en diméthyl 3-6 éthyl 2 indène.

30 g du prpduit brut de l'opération précédente sont traités par 90 cm³ d'acide oxalique à 10 % à ébullition pendant 20 minutes. On obtient 23 g de diméthyl 3-6 éthyl 2 indène distillant à 128-133° sous 8 mm.

Rendement à partir de l'indanone : 77 %

Diméthyl 3-6 éthyl 2 indène

E/12 : 137-138°	d_4^{21} : 0,947	n_D^{21} : 1,5462
R.M. obs : 57,53	calc : 55,96	E.M. : 1,57
<u>Analyse</u> :	trouvé :	calculé
	C %	90,01
	H %	9,26
		90,63
		9,37
<u>Picrate</u> :	F : 58°	(Alcool absolu).

E - SYNTHÈSE DU TÉTRAMÉTHYL 2-3-4-7 INDÈNE.

- 1) Action de l'iodure de méthyl magnésium sur la triméthyl 2-4-7 indanone 1.

Réactifs : Triméthyl 2-4-7 indanone 1 ... 26 g
 Magnésium..... 7,2 g
 Iodure de méthyle..... 48 g

Hydrolyse sur glace et chlorure d'ammonium. On obtient 28 g d'une huile très visqueuse qui se décompose à la distillation sous 1 mm.

- 2) Déshydratation du tétraméthyl 1-2-4-7 indanol 1 en tétraméthyl 2-3-4-7 indène.

Réactifs : Indanol brut 28 g
 Acide oxalique 10 %..... 90 cm³

Après l'entraînement à la vapeur d'eau, on obtient 18,2 g de tétraméthyl 2-3-4-7 indène fondant à 60° puis à 63° après recristallisation dans l'alcool.

Rendement à partir de l'indanone : 70 %.

Ce composé est identique à celui que nous avons décrit page 45. Son picrate fond également à 109°.

F - SYNTHÈSE DU TRIMÉTHYL 3-4-7 ÉTHYL 2 INDÈNE.

- 1) Action de l'iodure de méthyl magnésium sur la diméthyl 4-7 éthyl 2 indanone 1.

Réactifs : Diméthyl 4-7 éthyl 2 indanone 1... 27 g
 Magnésium..... 6,9 g
 Iodure de méthyle..... 41 g

On obtient 29 g d'une huile très visqueuse qui se déshydrate brutalement si on essaie de la distiller sous 1 mm.

2) Déshydratation du triméthyl 1-4-7 éthyl 2 Indanol 1.

Réactifs : Indanol brut 29 g
 Acide oxalique 10 %..... 90 cm³

22 g de triméthyl 3-4-7 éthyl 2 indène distillent à 155-160° sous 11 mm.

Rendement à partir de l'indanone : 80 %.

Triméthyl 3-4-7 éthyl 2 indène.



E/10 : 157° D_4^{21} : 0,966 n_D^{21} : 1,5588

R.M. obs : 62,15 calc : 60,58 E.M. : 1,57

Analyse : trouvé : calculé :

C %	89,76	90,26
H %	9,58	9,74

Picrate : F : 59-59,5° (alcool absolu).

Rendement : 95 % .

G - ESSAIS DE PREPARATION DE BENZOFULVENES.

1) Condensation du triméthyl 2-3-6 indène avec le benzaldéhyde.

Réactifs : Bromure d'éthyle..... 8,3 g
 Magnésium 1,5 g
 Ether anhydre 100 cm³
 Triméthyl 2-3-6 indène.... 10 g
 Toluène anhydre..... 30 g
 Benzaldéhyde..... 6 g

Nous avons suivi exactement la méthode de COURTOT (48) qui consiste à préparer d'abord le dérivé magnésien de l'indène par action du bromure d'éthyl magnésium puis à faire réagir le benzaldéhyde. A la distillation nous avons récupéré la majeure partie de

- 2) Condensation du tétraméthyl 2-3-4-7 indène avec le benzaldéhyde en présence de potasse méthylique.

Réactifs : Tétraméthyl 2-3-4-7 indène..... 4 g
 Benzaldéhyde 2,5 g
 Alcool méthylique 60 cm³
 Potasse méthylique.28 %..... 15 cm³

On fait bouillir à reflux le mélange des réactifs pendant une heure. Par refroidissement il y a cristallisation abondante. On récupère presque intégralement l'indène mis en jeu.

- 3) Condensation du diméthyl 2-3 indène avec le benzaldéhyde en présence d'amidure de sodium.

Réactifs : Diméthyl 2-3 indène 4 g
 Amidure de sodium..... 3 g
 Toluène anhydre 60 cm³
 Benzaldéhyde 6 g

On prépare d'abord le dérivé sodé de l'indène. Pour cela on chauffe au bain d'huile le mélange de l'indène et de l'amidure de sodium dans le toluène à 130-140° pendant 2 heures. La quantité d'ammoniac dégagé (absorbé dans de l'acide sulfurique N) correspond à 75 % de la quantité théorique d'amidure. On ajoute ensuite lentement le benzaldéhyde en solution dans un peu de toluène anhydre, tout en laissant refroidir le ballon. On maintient l'agitation pendant 1 h.30. Après hydrolyse et traitement habituel, on récupère par distillation 50 à 60 % de l'indène. Le résidu goudronneux est important.

-:-:-:-:-:-:-:-:-

TROISIEME PARTIE

CONDENSATIONS DE L'ACIDE METHACRYLIQUE

AVEC QUELQUES

HYDROCARBURES AROMATIQUES

BIBLIOGRAPHIE

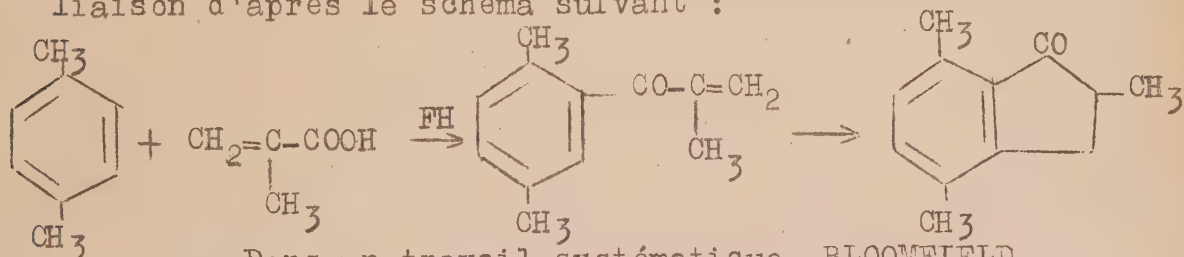
Les réactions d'addition sur l'acide méthacrylique signalées dans la littérature sont peu nombreuses. L'addition de l'acide chlorhydrique n'est pas signalée. Celle de l'acide bromhydrique ne donne pas de produit défini (38).

Par contre l'acide iodhydrique, d'après FITTIG et PAUL (38), s'additionne sur l'acide méthacrylique en fournissant le dérivé β -iodé.

Traité par l'aniline à 190°, l'acide méthacrylique donne l'anilide de l'acide β -anilino isobutyrique (39).

Nous avons relevé un seul essai de condensation de l'acide méthacrylique avec un hydrocarbure aromatique. Il fait partie d'une série de travaux réalisés par HART et TEBBE (32) concernant la condensation de composés difonctionnels avec des hydrocarbures aromatiques. Le paraxylène et l'acide méthacrylique en présence d'acide fluorhydrique se condensent pour donner la triméthyl-2-4-7 indanone 1 avec un rendement de 62 %. Le mécanisme de la réaction est probablement celui qui est indiqué par FIESER et HERSHBERG (46) pour la condensation de l'acénaphthène avec l'acide crotonique.

Dans un premier stade il y aurait condensation du paraxylène avec l'acide méthacrylique par l'intermédiaire de la fonction acide ; dans un deuxième stade il se ferait une cyclisation intramoléculaire ; par la double liaison d'après le schéma suivant :



Dans un travail systématique, BLOOMFIELD, FARMER et HOSE (40), étudient l'influence orientante du groupement carboxylique sur l'addition de l'acide hypochloreux sur certains acides éthyléniques. L'acide hypochloreux est additionné au diméthyl éthylène symétrique, aux acides tiglique, méthacrylique, protonique, diméthylacrylique, aux esters éthyliques des acides tiglique et méthacrylique et enfin au dérivé sodé de l'acide tiglique.

Puisque l'introduction d'un groupement carboxylique dans le diméthyl éthylène symétrique détruit la



tendance pour le réactif de s'additionner en quantités égales sur les deux carbones éthyléniques, alors l'écart dans une direction ou dans l'autre donne une mesure de l'influence du groupement carboxylique. Voici les résultats :

I	II	III
Me-CH=CH-Me	Me-CH=CMe-COOH	CH ₂ =CMe-COOH
Cl-OH 50 %	Cl-OH 62 %	Cl-OH 90 %
OH-Cl 50 %	OH-Cl 38 %	OH-Cl 10 %
IV	V	VI
Me-CH=CH-COOH	Me-CH=CMe-COOEt	CH ₂ =CMe-COOEt
Cl-OH 26 %	Cl-OH 50 %	Cl-OH 70 %
OH-Cl 74 %	OH-Cl 50 %	OH-Cl 30 %
VII	VIII	IX
Me-CH=CMe-COONa	(Me) ₂ C=CH-COOH	Me-CH=CH ₂
Cl-OH 80 %	Cl-OH 20 %	Cl-I 69 %
OH-Cl 20 %	OH-Cl 80 %	I-Cl 31 %

On tire les conclusions suivantes :

1) On déduit que l'addition se fait normalement sur IV et VIII c'est à dire avec prépondérance du groupement OH en β du groupement carboxylique. Le groupement méthyle en β du COOH repousse les électrons et le groupement COOH les attire. Les deux groupements ajoutent donc leurs effets.

Par contre la présence d'un radical méthyle sur le carbone éthylénique portant également le COOH, influe en sens contraire sur l'addition. C'est le cas pour II et III, surtout pour l'acide méthacrylique puisqu'on obtient 90 % de dérivé chloré en β .

2) L'ester tiglique V montre une orientation identique à I ; donc le groupement carbéthoxy n'a pas d'influence orientante, conclusion appuyée par le fait que VI égale IX.

3) L'acide tiglique sodé VII montre une orientation bien plus accusée que l'acide tiglique II dans le même sens. On obtient une proportion élevée de produit β -chloro α -hydroxy. Les auteurs pensent avoir là l'indication sérieuse que l'influence orientante du groupement carboxylique est due entièrement à la charge libre de l'anion :



et n'est pas directement liée à l'insaturation du CO.

---:---:---:---:---:---:---:---:---:---:---:---

PARTIE THEORIQUE

Nous avons entrepris la condensation du toluène et du para-xylène avec l'acide méthacrylique en vue de prouver la constitution de deux indènes obtenus par cyclodéshydratation directe. Nous pensions, que conformément à tous les travaux effectués dans ce domaine, le radical aryle allait se placer en β du groupement CO. Mais celui-ci s'est fixé en α du CO et l'atome d'hydrogène en β .

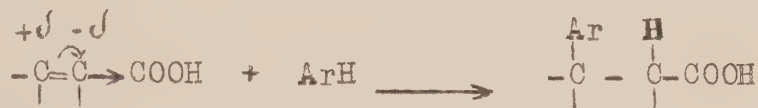
Nous avons théoriquement les deux possibilités suivantes :



La réaction 1 constitue une anomalie ou du moins une exception à ce qui avait été observé jusqu'à présent.

Comment interpréter cette réaction ? On sait que d'après les plus récentes théories, on peut admettre la formation de protons grâce au chlorure d'aluminium. Ces protons seraient très réactifs et polariseraient à la fois l'acide α -éthylénique et l'hydrocarbure aromatique. En outre, dans la molécule d'acide méthacrylique, il se produit des phénomènes de polarisation dus au groupement carboxylique dont l'influence doit être forte puisqu'il se trouve en α de la double liaison.

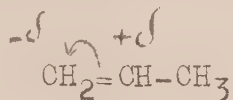
Le groupement COOH provoque un déplacement électronique vers lui si bien que les carbones porteurs de la double liaison possèdent les charges fractionnelles désignées sur le schéma ci-après, le carbone voisin du COOH étant induit négativement. L'addition d'un hydrocarbure aromatique ionisé à la limite en Ar- et H⁺ se fait alors ainsi :



le radical arylique se porte sur le carbone chargé positivement donc en β du COOH.

Dans le cas qui nous intéresse, le radical arylique se place en α du groupement carboxylique. Il faut par conséquent que les charges des deux carbones éthyléniques soient inversées. Etant donné la structure de la molécule d'acide méthacrylique et les travaux déjà mentionnés sur l'addition de ClOH sur cet acide, nous devons admettre que le radical méthyle placé sur le même carbone que le groupement COOH, joue un rôle important dans l'orientation de l'addition, d'autant plus que l'autre carbone éthylénique ne porte aucun substituant.

Le groupement carboxylique attire les électrons, le radical méthyle les repousse mais il est placé de telle sorte qu'il le fait comme dans le cas du propylène :

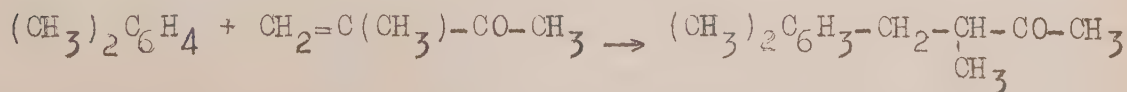


induisant négativement le carbone éthylénique le plus éloigné.

Les effets inductifs seraient donc de sens opposé et le plus fort d'entre eux déterminerait les charges des carbones éthyléniques. Il nous faut admettre que l'influence du radical méthyle est prépondérante. La réaction pourrait s'écrire ainsi :



Remarquons que la condensation de la méthyl 3 butène 3 one 2 de structure proche de celle de l'acide méthacrylique, avec le para-xylène se réalise normalement, le radical arylique se fixant en β du CO.



ETUDE DES PRODUITS DE CONDENSATION

La constitution des acides obtenus dans les condensations a été démontrée de la façon suivante :

- 1) Par comparaison de leurs constantes physiques avec celles de leurs isomères 2. Nous avons obtenu ces derniers par oxydation hypochloreuse des méthylcétone correspondantes dont la structure a déjà été établie avec certitude. Voir le tableau n° I page 91. Il y a une différence très nette des points de fusion, moins nette des points d'ébullition mais ceci confirme le fait que la présence d'un groupement gem diméthyle diminue fréquemment le point d'ébullition.
- 2) Les produits préparés fournissent des chlorures d'acides qui ne se cyclisent pas sous l'influence du chlorure d'aluminium alors que les isomères 2 se laissent cycliser très facilement en indanones correspondantes. La chaîne latérale des isomères 1 est donc trop courte, ce qui prouve la fixation du radical aryle en α du groupement carboxylique et d'autre part que nous n'avons pas de mélange isomère 1 + isomère 2. Voir le tableau n° II page 91.
- 3) L'oxydation permanganique aboutit à des produits qui sont déjà connus ou dont le poids moléculaire implique le maintien de la chaîne latérale, fait particulier au groupement gem diméthyle.

Dans tous les essais de condensation du benzène, du toluène, du para-xylène avec le méthacrylate de méthyle, nous avons récupéré les réactifs non transformés.

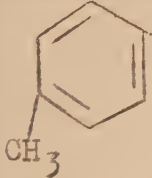
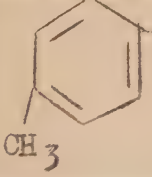
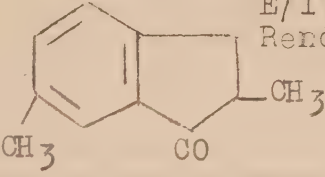
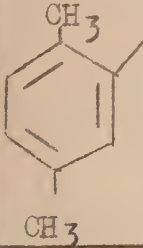
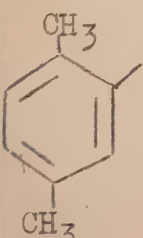
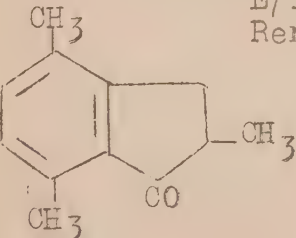
Plusieurs tentatives de condenser le benzène avec l'acide méthacrylique ont également échoué. Il est bien connu que le benzène est moins réactif que le toluène et le para-xylène mais dans cette réaction, l'absence de substituant semble inhiber toute condensation.

L'augmentation du nombre de substituants, au contraire, active considérablement la réaction. Avec le toluène le rendement en acide α -(p.tolyl) isobutyrique est de 75 %. Avec le para-xylène le rendement tombe à 23 %, mais la quantité de produits acides ou non de point d'ébullition élevé augmente nettement.

TABLEAU I

Réaction	Isomères 2	Isomères 1	Produit obtenu
Toluène + acide méthacrylique	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CHCOOH}}$ E/23 : 181-182° F : 30-31,5° (20)	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\underset{(\text{CH}_3)_2}{\text{C=COOH}}$ F : 70-71° (41) E/12 : 166-167° F : 72° (42) E/12 : 172-180°	E/10 : 164-165°
p.xylène + acide méthacrylique	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CHCOOH}}$ E/8 : 174-175° F : 65°	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\underset{(\text{CH}_3)_2}{\text{C=COOH}}$ inconnu	F : 144- 146°

TABLEAU II

Réactifs	Produits obtenus
 $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-COCl}$ E/15 : 125-126°	pas de cyclisation
 $\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH-COCl}}$ E/18 : 137-138°	 E/17 : 141-144° Rendement : 83 %
 $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-COCl}$ E/9 : 131°	pas de cyclisation
 $\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH-COCl}}$ E/9 : 134°	 E/14 : 145-146° Rendement : 85 %

Cas du toluène.

La condensation du toluène avec l'acide méthacrylique fournit un mélange d'au moins deux isomères. Nous avons pu mettre en évidence les isomères ortho et para.

a) Isomère ortho.

Nous avons extrait du mélange d'isomères des cristaux fondant à 102°. Par oxydation permanganique de cette substance on obtient l'acide diméthyl homophtalique caractérisé aisément par son anhydride déjà connu. La concordance des points de fusion est excellente.

b) Isomère para.

Cet isomère a été caractérisé de la manière suivante : nous avons préparé l'amide de cet acide par deux voies différentes.

- à partir de l'acide provenant de la condensation avec l'acide méthacrylique.
- à partir de l'acide α -(p.tolyl) isobutyrique préparé d'après la méthode de RUPE (41) : condensation du toluène avec l' α -bromo isobutyrate d'éthyle en présence de bromure d'aluminium puis saponification de l'ester.

Les deux amides se sont révélés identiques, fondant tous deux à 120° et ne présentent pas de dépression du point de fusion par mélange.

Le mélange d'isomères a été oxydé par le permanganate de potassium. Nous avons isolé un produit de poids moléculaire 212 fondant à 231-232° qui semblait bien correspondre à l'acide α gem diméthyl homotéréphtalique. (Poids moléculaire théorique : 208). Mais ce composé a déjà été décrit par J. COLONGE et PICHAT (15); il fond à 225° et le mélange des deux produits a provoqué une dépression du point de fusion d'environ 25°.

Signalons que WALLACH (42) a tenté l'oxydation de l'acide α -(p.tolyl) isobutyrique par l'acide nitrique puis par l'acide chromique et enfin par le permanganate de potassium mais sans résultat. RUPE et BURGIN (41) prétendent que l'oxydation permanganique du même acide donne l'acide téréphtalique.

c) Proportion des isomères.

Nous avons extrait environ 15 à 20 % d'isomère ortho. D'autre part le mélange des chlorures

d'acides a donné l'amide para avec un rendement d'environ 80 %. Nous avons probablement un mélange contenant :

(80 à 85 % d'isomère para
) 15 à 20 % d'isomère ortho

mais nous ne pouvons affirmer la présence d'isomère méta. En tout cas s'il y en a, c'est en quantité très faible.

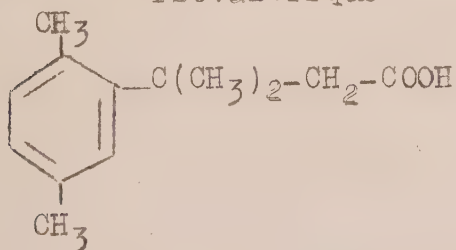
Cas du para-xylène.

Cet hydrocarbure ne peut donner lieu à aucune isomérisie de position . Nous avons vu que sa réactivité dans la condensation considérée était très grande. Aussi avons nous essayé, en faisant varier les conditions opératoires et les proportions des réactifs notamment du chlorure d'aluminium, de diminuer la proportion des produits de condensation supérieurs. Mais nous n'avons pu dépasser le rendement de 23 %. L'acide obtenu dans une première phase se condense probablement d'une part, avec une deuxième molécule d'acide méthacrylique, d'autre part avec une deuxième molécule de para-xylène.

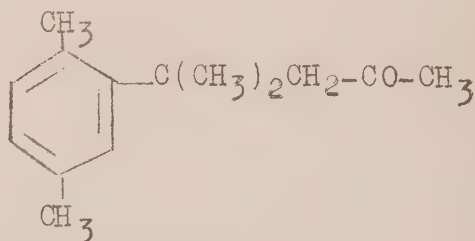
L'oxydation permanganique de l'acide α -(2-5-diméthyl phényl) isobutyrique fournit avec un rendement de 80 % un triacide de poids moléculaire : 253. La théorie donne 252 pour le cas de la conservation du groupement gem diméthyle.

Nous avons tenté de préparer ce triacide en oxydant d'autres substances possédant également un groupement gem diméthyle en α du noyau aromatique, à savoir :

Acide β -(diméthyl 2-5 phényl) isovalérique



Méthyl 4 (diméthyl 2-5-phényl) 4 pentanone 2.



Mais nous n'avons pu obtenir le produit désiré.

PARTIE EXPERIMENTALEI - CONDENSATION AVEC LE TOLUENE1) Acide méthacrylique.

a) Préparation de l'acide méthacrylique.

On purifie au préalable le méthacrylate de méthyle par distillation en présence d'hydroquinone. Puis on fait bouillir à reflux le mélange de 60 g d'ester, 72 cm³ de lessive de soude, 90 cm³ d'eau, 20 cm³ d'alcool et un peu d'hydroquinone jusqu'à disparition de la couche organique. On évapore les parties légères sous vide, refroidit ensuite avec de la glace avant d'acidifier par l'acide chlorhydrique. On extrait au benzène, lave à l'eau plusieurs fois, évapore le solvant et distille le résidu sous pression réduite en présence d'hydroquinone. On obtient en général 70 à 80 % d'acide méthacrylique.

b) Condensation.

Réactifs : Acide méthacrylique..... 20 g
 Chlorure d'aluminium..... 70 g
 Toluène sec 200 cm³

Dans un ballon à trois tubulures, pourvu d'une gaine thermométrique d'une boule à brome et d'un agitateur mécanique, on introduit le toluène et le chlorure d'aluminium pulvérisé. On fait couler goutte à goutte l'acide méthacrylique dissous dans un peu de toluène en maintenant la température entre 5 et 10°. Après addition on maintient l'agitation pendant 7 heures. Vers la fin de la réaction on enlève le bain réfrigérant, et on laisse jusqu'à ce que le thermomètre indique la température ambiante. On hydrolyse ensuite sur glace et acide chlorhydrique, décante, lave la couche organique avec de l'acide chlorhydrique dilué puis à l'eau. On traite par une solution de soude, la couche alcaline est ensuite décantée. On repasse en milieu acide, extrait au benzène, lave à l'eau. Le solvant est évaporé et le résidu distillé.

On obtient 31 g de substance distillant à 164-167° sous 10 mm. Rendement : 75 %.

Poids moléculaire sur un échantillon du mélange : 177 (théorie : 178).

2) Méthacrylate de méthyle.

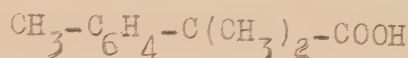
Réactifs : Méthacrylate de méthyle..... 25 g
 Toluène..... 250 cm³
 Chlorure d'aluminium..... 66 g

Même mode opératoire que ci-dessus. On récupère les réactifs non transformés.

Traitement du produit de condensation du toluène avec l'acide méthacrylique.

a) 10 g du mélange sont dissous dans 15 cm³ d'éther de pétrole 30-45°. Après quelques jours de repos au frigidaire, de gros cristaux blancs se déposent. F : 90°. Après recristallisation dans l'éther de pétrole, ils fondent à 102° (bain de mercure).

Acide α -(O.tolyl) isobutyrique.



F : 102° P.M. trouvé : 177 calculé : 178

Sel de S-benzylisothiouronium : F : 171-172° (Hg).

Oxydation permanganique :

On fait bouillir à reflux 2,7 g d'acide α -(O.tolyl) isobutyrique avec 6 g de permanganate de potassium, 5 g de potasse en pastilles et 200 cm³ d'eau pendant 3 heures. On obtient finalement 2 g de substance fondant à 116-118°.

Acide $\alpha\alpha$ -diméthyl homophthalique

F : 120° P.M. trouvé : 211 calculé : 208

La littérature indique (43) : F : 123° .

Cet acide est caractérisé par son anhydride, qu'on obtient fondant à 80° puis à 83° par recristallisation dans l'alcool. Littérature (43) : F : 82,5-83°.

b) Le mélange d'isomères est débarrassé dans la mesure du possible de l'isomère ortho. Par des cristallisations répétées, on retire environ 15 % de cet isomère. Le reste est remis au frigidaire et maintenu sous 0°. Au bout de quelques semaines, la prise en masse est totale. On essore sur buchner, lave avec un peu d'éther de pétrole 20-40°. Nous obtenons des cristaux fondant vers 60° constitués principalement par l'acide α -(p.tolyl)

isobutyrique, contenant probablement encore un peu d'isomère ortho.

P.M. trouvé : 177 calculé : 178

Essais de cyclisation en indanone.

a) Par l'acide sulfurique à 80 %.

10 g du mélange d'acides sont ajoutés goutte à goutte à 60 g d'acide sulfurique à 80 % sous agitation puis on chauffe au bain-marie bouillant environ 3 heures. On hydrolyse sur glace. Après les traitements habituels on récupère la plus grande partie de substance mise en oeuvre.

b) Par le chlorure d'aluminium.

On prépare d'abord les chlorures d'acides. Pour cela on fait bouillir à reflux pendant deux heures 11 g du mélange d'acides et 16 cm³ de chlorure de thionyle. Puis on chasse l'excès de SOCl₂, distille le résidu. On obtient 11,5 g de chlorure d'acides distillant à 125-126° sous 15 mm.

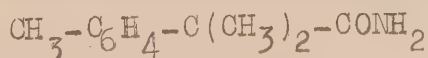
Cyclisation :

Réactifs : I (Chlorures d'acides 11,5 g
)Ether de pétrole 60-70°... 17 g

II (Chlorure d'aluminium..... 11,5 g
)Ether de pétrole 60-70°... 12 g

On fait tomber lentement I dans II sous agitation. On observe un dégagement faible de fumées d'acide chlorhydrique. On chauffe progressivement au bain-marie jusqu'à ébullition. Après hydrolyse et traitement habituel, on distille le résidu sous pression réduite. On obtient 9,5 g de liquide passant entre 77 et 170° sous 17 mm ; on n'observe pas de palier, la quantité de parties très légères est importante. En fin de distillation on récupère de l'acide provenant de l'hydrolyse du chlorure. La cyclisation a donc échoué. Par contre le chlorure de l'isomère 2 a été cyclisé en indanone, voir page 40.

Amide de l'acide α -(p.tolyl) isobutyrique.



a) 7 g de chlorure d'acide préparés à partir du mélange d'isomères acides en partie débarrassé de l'

isomère ortho sont versés petit à petit dans un erlenmeyer contenant de l'ammoniaque commercial refroidi extérieurement par un mélange de glace et de sel. On laisse reposer quelques heures puis on filtre sur buchner, essore et lave à l'eau. On obtient 5,2 g de cristaux blancs fondant à 119° puis à 120° par recristallisation dans un mélange d'eau et d'alcool.

Rendement : 80 %

b) On condense le toluène avec l' α -bromo-isobutyrate d'éthyle en présence de bromure d'aluminium fraîchement préparé suivant la méthode préconisée par RUPE et BURGIN (41). Après saponification de l'ester obtenu, on prépare le chlorure de l'acide α -(p.tolyl) isobutyrique par ébullition avec du chlorure de thionyle. On opère comme ci-dessus pour obtenir l'amide. Celui-ci fond à 120° après recristallisation dans un mélange eau-alcool.

Le mélange des amides a et b fond également à 120°. La littérature indique : 119° (41), 123-124° (42).

Oxydation permanganique .

Plusieurs oxydations effectuées sur le mélange des acides ont donné un mélange de diacides avec un rendement de 70 à 80 %. Le poids moléculaire trouvé sur les diverses fractions est toujours voisin de 208, ce qui correspond à la conservation de la chaîne latérale. Nous avons déjà caractérisé un des constituants, l'acide $\alpha\alpha$ -diméthyl homophthalique. Partant du mélange obtenu, nous avons isolé un autre diacide par précipitation fractionnée. Toutes les fractions fondant entre 190 et 225° ont été réunies et recristallisées dans un mélange d'eau et d'acide acétique. Finalement le composé obtenu fond à 231-232° (bloc de Lunge). P.M. trouvé : 212.

Le point de fusion du mélange de ce produit avec l'acide $\alpha\alpha$ -gem diméthyl homotéréphthalique (15) (F : 225°) subit une dépression d'environ 25°.

II - CONDENSATION AVEC LE PARA-XYLENE

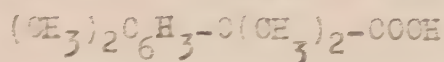
Réactifs :	Acide méthacrylique	20 g
	Para-xylène.....	250 cm ³
	Chlorure d'aluminium.....	46,5 g

Les quantités de réactifs ci-dessus sont celles qui nous ont donné les meilleurs rendements. L'agitation est maintenue pendant deux heures seulement après l'addition de l'acide méthacrylique. La température est stabilisée à 10-13°. On opère ensuite comme pour le toluène.

a) La partie acide après évaporation du solvant, cristallise. On reprend par de l'éther de pétrole 60-70° et obtient 10,5 g de cristaux blancs fondant à 140° puis à 144-146,5°. Le résidu acide (6 g) distille au-dessus de 210° sous 25 mm.

Rendement : 23 %.

Acide α -(diméthyl 2-5 phényl) isobutyrique.



F : 144-146,5° P.M. trouvé : 193 calculé : 192.

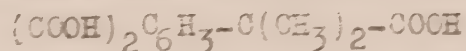
Sel de S-benzylisothiouronium : F : 170-171° (Hg).

Oxydation permanganique :

On fait bouillir à reflux pendant 4 heures un mélange de 3,6 g d'acide α -(diméthyl 2-5 phényl) isobutyrique, 250 cm³ d'eau, 10 g de soude en pastilles et 15g de permanganate de potassium. On obtient finalement 4 g d'une poudre blanche fondant à 235-240° puis à 247-248° par recristallisation dans un mélange d'eau et d'acide acétique.

Rendement : 80 %.

Acide dicarboxy 1-4 isobutyloïque 2 benzène



F : 247-248° P.M. trouvé : 253 calculé : 252.

b) La partie non acide (27 g) est distillée sous 10 mm.

- 1) 150-165° : 8 g
- 2) 165-180° : 4 g
- 3) résidu : 15 g

Malgré plusieurs distillations successives, il nous a été impossible d'isoler un composé défini.

Essai de cyclisation de l'acide α -(diméthyl 2-5 phényl) isobutyrique.

1) Préparation du chlorure de l'acide.

On fait bouillir à reflux 13 g d'acide et 15 cm³ de chlorure de thionyle pendant 2 heures. On obtient 12,4 g de chlorure d'acide distillant à 131° sous 9 mm.

Rendement : 87 %.

2) Cyclisation.

On tente la cyclisation suivant la méthode déjà utilisée précédemment de 10 g de chlorure de l'acide α -(diméthyl 2-5 phényl) isobutyrique dans l'éther de pétrole 60-70° par 10 g de chlorure d'aluminium. Le produit de réaction est distillé sous 11 mm :

1)	80-120°	:	3 g
2)	120-150°	:	1 g
3)	150-190°	:	3 g
4)	résidu	:	2 g

Fraction légère importante. La fraction 3 est constituée principalement par de l'acide provenant de l'hydrolyse du chlorure. La présence d'indanone n'est pas décelée. La cyclisation n'a pas eu lieu.

PREPARATION PUIS CYCLISATION DE L'ACIDE METHYL 2 (DIMETHYL 2'5' PHENYL) 3 PROPIONIQUE (Isomère 2).

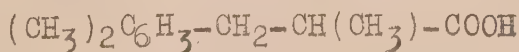
1) Oxydation hypochloreuse de la méthyl 3 (diméthyl 2'5' phényl) 4 butanone 2.

On agite pendant 36 heures un mélange de méthyl 3 (diméthyl 2'5' phényl) 4 butanone 2 (27 g), 343 cm³ de javel à 37° chlorométrique et 20 cm³ de lessive de soude. On détruit ensuite l'excès de javel par une solution de bisulfite de soude. On obtient finalement 18 g d'acide distillant à 173-180° sous 8 mm.

Rendement : 66 %.

L'acide cristallise complètement au bout de quelques heures. F : 58-60°. Après recristallisation dans l'éther de pétrole 20-40°, l'acide fond finalement à 65°.

Acide méthyl 2 (diméthyl 2'5' phényl) 3 propionique



F: 65° E/8: 174-175° P.M.: trouvé : 195 calculé: 192

Sel de S-Benzylisothiouronium : F : 164° (Hg).

2) Préparation du chlorure d'acide.

On opère à la manière habituelle à partir de 12,5 g d'acide méthyl 2 (diméthyl 2'5' phényl) 3 propionique et 15 cm³ de chlorure de thionyle. On obtient 12,7g de chlorure d'acide bouillant à 133-135° sous 9 mm. Par rectification il passe à 134° sous 9 mm.

Rendement : 93 % .

3) Cyclisation en triméthyl 2-4-7 indanone 1.

La cyclisation de 24 g de chlorure d'acide par 24 g de chlorure d'aluminium dans l'éther de pétrole 60-70° donne 17 g de triméthyl 2-4-7 indanone 1 distillant à 142-143° sous 10 mm.

Rendement : 85 %.

Dinitrophénylhydrazone : F : 189° . Pas de dépression du point de fusion. par mélange avec un échantillon du produit préparé page 72.

III - CONDENSATION AVEC LE BENZENE

21,5 g d'acide méthacrylique en solution dans un peu de benzène anhydre sont ajoutés goutte à goutte dans un mélange de 200 cm³ de benzène anhydre et de 70 g de chlorure d'aluminium, agité mécaniquement et maintenu entre 10 et 15°. Agitation après addition des réactifs : 7 heures.

Après hydrolyse et traitement habituel, on récupère la plus grande partie de l'acide méthacrylique.

---:---:---:---:---:---:---:---:---

CONCLUSIONS GENERALES

=====

Le présent travail effectué en vue d'aboutir aux hydrocarbures indéniques a permis de mettre en évidence les faits suivants :

- 1) Les cétones β -arylées du type :



se cyclodéshydratent par action de trois molécules de chlorure d'aluminium en donnant directement des polyalcoylindènes. Les rendements sont satisfaisants, compte tenu de la rapidité de la méthode.

2) Le chlorure d'aluminium ne provoque pas d'isomérisation sauf dans le cas de la méthyl 3 (méthyl 5'isopropyl 2' phényl) 4 butanone 2 où on obtient, à côté de l'indène attendu, un hydrocarbure résultant du départ du radical isopropyle.

3) La méthyl 3 (p.tolyl) 4 butanone 2 fournit par cyclodéshydratation deux isomères de position. L'isomérisie provient du déplacement d'un radical méthyle.

4) La méthyl 3 (p. méthoxy phényl) 4 butanone 2 ne subit pas de cyclodéshydratation.

5) Les cétones aromatiques juxtanucléaires se condensent avec le trioxyméthylène en milieu alcalin pour donner des β -cétols. Les rendements diminuent si le nombre des substitutions augmente.

6) Les β -cétols (β -hydroxy propiophénones) se transforment par cyclodéshydratation en indanones 1 correspondantes avec de bons rendements. Le nombre des substitutions influe peu sur la réaction.

7) Les indanones obtenues fournissent avec de bons rendements des hydrocarbures indéniques par l'intermédiaire des indanols tertiaires. Ces indènes possèdent tous le groupement méthylène libre de toute substitution.

8) Les indanones donnent par hydrogénation catalytique des mélanges d'indanols secondaires, isomères bayeriens qui par déshydratation ne fournissent pas de composés définis.

9) Les indènes possédant le groupement méthylène non substitué n'ont pu être condensés avec le benzaldéhyde afin de donner des benzofulvènes.

10) Le toluène et le para-xylène s'additionnent sur l'acide méthacrylique avec fixation du radical arylique en α du groupement carboxylique. Le benzène ne réagit pas avec le même acide.

11) Dans la condensation du toluène et de l'acide méthacrylique on obtient principalement un mélange d'isomères ortho et para.

La cyclodéshydratation directe des cétones β -arylées en hydrocarbures indéniques apparaît comme une méthode commode pour parvenir rapidement aux indènes.

L'obtention relativement aisée d'indanones à partir des cétones aromatiques juxta-nucléaires par condensation avec le trioxyméthylène puis cyclodéshydratation des cétoles, permet également d'accéder assez facilement aux hydrocarbures indéniques.

Cette étude a permis en outre de synthétiser une série de corps nouveaux dont on trouvera la liste ci-après.

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

LISTE DES

N o m s d e s c o m p o s é s

I - HYDROCARBURES ET DERIVES CRISTALLISES

Triméthyl 2-3-5 indène
Triméthyl 2-3-5 indène, picrate
Triméthyl 2-3-4 indène
Triméthyl 2-3-4 indène, picrate
Triméthyl 2-3-6 indène
Triméthyl 2-3-6 indène, picrate
Tétraméthyl 1-1-3-5 indène
Tétraméthyl 2-3-4-7 indène
Tétraméthyl 2-3-4-7 indène, picrate
Tétraméthyl 2-3-5-7 indène
Tétraméthyl 2-3-5-7 indène, picrate
Méthyl 3 éthyl 2 indène
Diméthyl 3-6 éthyl 2 indène
Diméthyl 3-6 éthyl 2 indène, picrate
Triméthyl 3-4-7 éthyl 2 indène
Triméthyl 3-4-7 éthyl 2 indène, picrate

II - ALCOOLS

Méthyl 2 indanol 1
Méthyl 2 indanol 1, phényluréthane

COMPOSES NOUVEAUX

Formules	E	F	n_D^t	D_4^t
$C_{12}H_{14}$	129°/17		1,5584/24	0,9585/24
$C_{18}H_{17}O_7N_3$		81°		
$C_{12}H_{14}$		78,5°		
$C_{18}H_{17}O_7N_3$		96°		
$C_{12}H_{14}$	126°/14		1,5566/24	0,9544/24
$C_{18}H_{17}O_7N_3$		97°		
$C_{13}H_{16}$	99-99,5°/9		1,5328/21	0,920/21
$C_{13}H_{16}$	144-145°/12	63°		
$C_{19}H_{19}O_7N_3$		109°		
$C_{13}H_{16}$	133°/9	50°		
$C_{19}H_{19}O_7N_3$		102,5°		
$C_{12}H_{14}$	119-119,5°/13		1,5544/21	0,957/21
$C_{13}H_{16}$	137-138°/12		1,5462/21	0,947/21
$C_{19}H_{19}O_7N_3$		58°		
$C_{14}H_{18}$	157°/10		1,5588/21	0,966/21
$C_{20}H_{21}O_7N_3$		59-59,5°		
$C_{10}H_{12}O$		89°		
$C_{17}H_{17}O_2N$		90°		

N o m s d e s c o m p o s é s

Méthyl 2 indanol 1, phényluréthane

Diméthyl 2-5 indanol 1

Diméthyl 2-5 indanol 1, phényluréthane

Ethyl 2 indanols 1

Ethyl 2 indanol 1, phényluréthane

Méthyl 5 éthyl 2 indanols 1

Méthyl 1 éthyl 2 indanol 1

Triméthyl 1-2-5 indanol 1

III - CETONES ET DERIVES CRISTALLISES

Diméthyl 2-5 indanone 1

Diméthyl 2-5 indanone 1, semicarbazone

Méthyl 5 éthyl 2 indanone 1

Méthyl 5 éthyl 2 indanone 1, semicarbazone

Diméthyl 4-7 éthyl 2 indanone 1

Diméthyl 4-7 éthyl 2 indanone 1, semicarbazone

Triméthyl 3-3-6 indanone 1

Triméthyl 2-4-6 indanone 1

Triméthyl 2-4-6 indanone 1, dinitrophénylhydrazone

Triméthyl 2-4-7 indanone 1, semicarbazone

Méthyl 4 (diméthyl 2'5' phényl) 4 pentanone 2

Méthyl 3 (méthyl 5' isopropyl 2' phényl) 4 butanone 2

Méthyl 3 (méthyl 5' isopropyl 2' phényl) 4 butanone 2,
semicarbazone

Formules	E	F	n_D^t	D_4^t
$C_{17}H_{17}O_2N$		110°		
$C_{11}H_{14}O$		78°		
$C_{18}H_{19}O_2N$		112°		
$C_{11}H_{14}O$	130-132°/15			
$C_{18}H_{19}O_2N$		126°		
$C_{12}H_{16}O$		102°		
$C_{12}H_{16}O$	111°/4,5		1,5320/20	1,015/20
$C_{12}H_{16}O$	114-114,5°/5		1,5330/20	
$C_{11}H_{12}O$	136°/14		1,5431/23	1,040/23
$C_{12}H_{15}ON_3$		220°		
$C_{12}H_{14}O$	120°/5		1,5402/21,5	1,020/21,5
$C_{13}H_{17}ON_3$		208-5°		
$C_{13}H_{16}O$	157°/16		1,5460/22	1,020/22
$C_{14}H_{19}ON_3$		170-172°		
$C_{12}H_{14}O$	131°/10			
$C_{12}H_{14}O$	147°/9			
$C_{18}H_{18}O_4N_4$		223°		
$C_{13}H_{17}ON_3$		229-230°		
$C_{14}H_{20}O$	131°/10		1,5088/21	0,959/21
$C_{15}H_{22}O$	147°/10		1,5024/21	0,936/21
$C_{16}H_{25}ON_3$		145-146°		

N o m s d e s c o m p o s é s

IV - C E T O L S

- β -hydroxy α -éthyl propiophénone, phényluréthane
- β -hydroxy α -méthyl p.méthyl propiophénone
- β -hydroxy α -méthyl p.méthyl propiophénone, phényluréthane
- β -hydroxy α -éthyl p.méthyl propiophénone
- β -hydroxy α -éthyl p.méthyl propiophénone, phényluréthane
- β -hydroxy α -méthyl (diméthyl 2-5) propiophénone
- β -hydroxy α -méthyl (diméthyl 2-5) propiophénone, phényluréthane
- β -hydroxy α -éthyl (diméthyl 2-5) propiophénone
- β -hydroxy α -éthyl (diméthyl 2-5) propiophénone phényluréthane

V - A C I D E S E T D E R I V E S

- Acide α -(diméthyl 2-5 phényl) isobutyrique
- Acide α -(diméthyl 2-5 phényl) isobutyrique, chlorure
- Acide α -(diméthyl 2-5 phényl) isobutyrique, sel de S-benzylisothiouronium
- Acide α -méthyl β (diméthyl 2-5 phényl) propionique
- Acide α -méthyl β (diméthyl 2-5 phényl) propionique, chlorure
- Acide α -méthyl β (diméthyl 2-5 phényl) propionique, sel de S-benzylisothiouronium
- Acide α -(o.tolyl) isobutyrique
- Acide α -(o.tolyl) isobutyrique, sel de S-benzylisothiouronium
- Acide α -méthyl β -(diméthyl 2-4 phényl) propionique, chlorure
- Acide β -(p.tolyl) isovalérique, chlorure
- Acide dicarboxy 1-4 isobutyloïque 2 benzène

Formules	E	F	n_D^t	D_4^t
$C_{18}H_{19}O_3N$		73-74°		
$C_{11}H_{14}O_2$	146°/4,5		1,5295/22	1,068/22
$C_{18}H_{19}O_3N$		76°		
$C_{12}H_{16}O_2$	149,5°/4,5		1,5295/22,5	1,048/22,5
$C_{19}H_{21}O_3N$		67°		
$C_{12}H_{16}O_2$			1,5316/21	
$C_{19}H_{21}O_3N$		80°		
$C_{13}H_{18}O_2$			1,5317/19,5	1,038/19,5
$C_{20}H_{23}O_3N$		74°		
$C_{12}H_{16}O_2$		144-146,5°		
$C_{12}H_{15}OC1$	131°/9			
$C_{20}H_{26}O_2N_2S$		170-171°		
$C_{12}H_{16}O_2$		65°		
$C_{12}H_{15}OC1$	134°/9			
$C_{20}H_{26}O_2N_2S$		164°		
$C_{11}H_{14}O_2$		102°		
$C_{19}H_{24}O_2N_2S$		171-172°		
$C_{12}H_{15}OC1$	135°/9			
$C_{12}H_{15}OC1$	135°/9			
$C_{12}H_{12}O_6$		247-248°		

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

-
- 1 - BRADSHER, Chemical review, 48 447 (1946).
 - 2 - J. COLONGE et COLLOMB, C.R. 231, 547 (1950).
 - 3 - MILLER et ROHDE, Ber. 23 1881.
 - 4 - MILLER et ROHDE, Ber. 22 1880.
 - 5 - THIELE et RUGGLI, Ann. 393 61 (1912).
 - 6 - ROSER, Ann. Chem. 247 157 (1888).
 - 7 - BOUGAULT, CR. 159 745 .
 - 8 - GAULT et FUNCKE, Bull. Soc. 4 41, 473 (1927).
 - 9 - HAWORTH, MAVIN et SHELDRIK, J. Ch. Soc. 1423 (1934).
 - 10 - KOHLER et MYDANS, J. Am. Chem. Soc. 54 4667.
 - 11 - CONARD, J. Am. Chem. Soc. 62 1002 .
 - 12 - BARRE et KOHLER, J. Am. Chem. Soc. 50 2036 (1928).
 - 13 - DUFRAISSE, Bull. Soc. 5 1 267 (1934).
 - 14 - SMITH et PRICHARD, J. Am. Chem. Soc. 62 771 (1940).
 - 15 - J. COLONGE et PICHAT, Bull. Soc. 5 16 177 et 421 (1949).
 - 16 - OHMAKI, J. Pharm. Soc. Japan 58 4 (1938).
 - 17 - RUGGLI, Ann. 414 125.
 - 18 - LANDOW et IRANY, J. Org. Chem. 12 422 (1947).
 - 19 - STOERMER, Ber. 50 981, 988.
 - 20 - BACHMANN, COOK, HEWETT et IBALL, J. Chem. Soc. (1938) 58.
 - 21 - WILLGERODT, J. Pr. 2 80 187 .
 - 22 - CARTER et SLATER, J. Chem. Soc. (1938) 546.
 - 23 - VAN MARLE et TOLLENS, Ber. 36 1351 (1903).
 - 24 - TOLLENS, Ber. 37 1435 (1904).
 - 25 - SCHAFER et TOLLENS, Ber. 39 2181 (1906).
 - 26 - MANTA, J. Prakt. Ch. 142 11 (1935).
 - 27 - FUSON, ROSS et MAC KEEVER, J. Am. Chem. Soc. 60 2935 (1938).
 - 28 - FUSON, ROSS et MAC KEEVER, J. Am. Chem. Soc. 61 414.
 - 29 - FUSON et MAC KEEVER, J. Am. Chem. Soc. 62 999-1001 (1940).
 - 30 - BURCKHALTER et FUSON, J. Am. Chem. Soc. 70 4184-86 (1948).
 - 31 - MANNICH et HEILNER, Ber. 55 356 (1922).
 - 32 - R.T.HART et R.F.TEBBE, J. Am. Chem. Soc. 72 3286 (1950).
 - 33 - KISHNER, J. Russ. Phys. 46 1411-1420 (1914).
 - 34 - MILLER et ROHDE, Ber. 23 1887.
 - 35 - PLATTNER et WYSS, Helv. 24 483 (1941) .
 - 36 - RULICKA et PEYER, Helv. 18 676.
 - 37 - BACHMANN, COOK, HEWETT et IBALL, J. Chem. Soc. 1936 54.
 - 38 - FITTIG et PAUL, A. 188 59.
 - 39 - AUTENRIETH et PRETZELL, Ber. 38 2540.
 - 40 - BLOOMFIELD, FARMER et ROSE, J. Chem. Soc. 1933 800-6.
 - 41 - RUPE et BURGIN, Ber. 44 1222.
 - 42 - WALLACH, C. 1899 II 1047.
 - 43 - GABRIEL, Ber. 20 1199-1201.
 - 44 - BRADSHER, J. Am. Chem. Soc. 65 854 (1943).
 - 45 - WHITTLESTON, J. Am. Chem. Soc. 59 825 (1937).
 - 46 - L.F.FIESER et E.B. HERSHBURG, J. Am. Chem. Soc. 61 1272.
 - 47 - VON BRAUN, Ber. 49 2642.
 - 48 - COURTOT, Ann. Chim. 9 4 76.

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	6
BIBLIOGRAPHIE	8
A - Cyclodéshydratation des cétones γ -arylées.....	9
B - Cyclodéshydratation des cétones β -arylées.....	10
1) Méthode utilisant des acides, sauf l'acide bromhydrique.....	10
2) Méthode à l'acide bromhydrique.....	12
3) Méthode au chlorure d'aluminium.....	12
PREMIERE PARTIE : Cyclodéshydratation directe des cétones β -arylées.....	15
<u>Facteurs de la réaction</u>	16
A - Agent de cyclodéshydratation	16
B - Température.....	17
C - Temps	18
D - Le solvant	19
E - Nombre et nature des substituants.....	19
Mécanisme	20
Constitution des indènes obtenus.....	22
Produits de la réaction	29
Tableau des cyclodéshydratations effectuées.....	30
<u>Partie expérimentale :</u>	
I - Préparation des matières premières.....	31
II - Mode opératoire général	34
Cyclodéshydratations de la :	
III - Méthyl 3 phényl 4 butanone 2.....	34
IV - Méthyl 3 (p.tolyl) 4 butanone 2	36
V - Méthyl 3 (p. méthoxy phényl) 4 butanone 2	42
VI - Méthyl 4 (p.tolyl) 4 pentanone 2	42
VII - Méthyl 3 (diméthyl 2'5' phényl) 4 butanone 2..	44
VIII - Méthyl 3 (diméthyl 2'4' phényl) 4 butanone 2..	47
IX - Méthyl 3 (méthyl 5' isopropyl 2' phényl) 4 butanone 2	50
X - Condensation p. xylène et oxyde de mésityle...	51

DEUXIEME PARTIE : Condensation des cétones aromatiques juxtanucléaires avec le trioxyméthylène et préparation d'indènes en passant par les indanones.....	53
BIBLIOGRAPHIE	54
Généralités	58
Tableau des rendements d'obtention des indanones.....	60
I - Condensation de cétones aromatiques juxta- nucléaires avec le trioxyméthylène.....	60
<u>Partie théorique :</u>	
A - La méthode	60
B - Influence des substituants.....	61
C - Produits de la réaction	61
Tableau des condensations effectuées.....	62
<u>Partie expérimentale :</u>	
1) Matières premières	63
2) Mode opératoire	63
Condensations du trioxyméthylène avec la :	
3) Propiophénone	64
4) Butyrophénone	64
5) P. Méthyl propiophénone.....	65
6) P. méthyl butyrophénone	65
7) Diméthyl 2-5 propiophénone.....	66
8) Diméthyl 2-5 butyrophénone.....	66
II - Cyclodéshydratation des β -hydroxy propiophénones en indanones 1.....	67
Tableau des cyclodéshydratations effectuées....	68
Mode opératoire	69
<u>Partie expérimentale :</u>	
Cyclodéshydratations de la :	
1) β -hydroxy α -méthyl propiophénone.....	69
2) β -hydroxy α -éthyl propiophénone.....	70
3) β -hydroxy α -méthyl p.méthyl propiophénone	70
4) β -hydroxy α -éthyl p.méthyl propiophénone..	71
5) β -hydroxy α -méthyl (diméthyl 2-5) propiophénone	71
6) β -hydroxy α -éthyl (diméthyl 2-5) propiophénone.....	72
III- Synthèse des polyalcoylindènes	73

Partie théorique :

A - Indanols tertiaires et indènes.....	73
B - Indanols secondaires	74
1) Hydrogénation catalytique des indanones l.	74
2) Déshydratation des indanols secondaires...	75

Partie expérimentale :

A - Synthèse du diméthyl 2-3 indène	75
B - Synthèse du triméthyl 2-3-6 indène	78
C - Synthèse du méthyl 3 éthyl 2 indène	79
D - Synthèse du diméthyl 3-6 éthyl 2 indène.....	81
E - Synthèse du tétraméthyl 2-3-4-7 indène	82
F - Synthèse du triméthyl 3-4-7 éthyl 2 indène...	82
G - Essais de préparation de benzofulvènes.....	83

TROISIEME PARTIE : Condensation de l'acide méthacry- lique avec quelques hydrocarbures aromatiques.....	85
BIBLIOGRAPHIE	86

Partie théorique:

Etude des produits de condensation	90
Tableaux	91
Cas du toluène	92
Cas du para-xylène	93

Partie expérimentale :

I - Condensation du toluène	94
1) avec l'acide méthacrylique	94
2) avec le méthacrylate de méthyle	95
II - Condensation avec le para-xylène.....	97
III - Condensation avec le benzène	100

Conclusions générales	101
-----------------------------	-----

LISTE DES COMPOSES NOUVEAUX PREPARES.....	103
---	-----

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	109
-----------------------------	-----

oooooooooooooooooooo

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Emploi des isotopes lourds non radioactifs de
l'azote, de l'oxygène et du carbone
en chimie organique.

Vu :
Les membres du Jury :

M.M. M. PRETTE

R. PARIS

J. COLONGE

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des
Sciences,

Pour le Doyen :
L'Assesseur,

EYRAUD

Vu et accordé le permis d'imprimer :
Lyon le 25 Mai 1951

Le Recteur

André ALLIX

